

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**  
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**  
Sciences de Agroressources

---

**Présentée et soutenue par :**  
Anaïs GODARD

**le :** mardi 18 décembre 2012

**Titre :**

Nouveaux procédés verts d'oxydation de l'acide oléique

---

**Ecole doctorale :**  
Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**  
Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA)

**Directeur(s) de Thèse :**  
Sophie THIEBAUD-ROUX, Maître de Conférences, INP-ENSIACET, Toulouse  
Pascale DE CARO, Maître de Conférences, INP-ENSIACET, Toulouse

**Rapporteurs :**  
Francesco DI RENZO, Directeur de recherche CNRS, ENSCM, Montpellier  
Jean-Marie AUBRY, Professeur, ENSCL, Lille

**Membre(s) du jury :**  
Christophe LEN, Président du jury, Professeur, UTC, Compiègne  
Véronique GILARD, Membre, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse



## Remerciements

Cette thèse n'aurait jamais abouti si je n'avais pas été bien entourée et soutenue. C'est pour cela que je tiens à remercier profondément toutes les personnes qui m'ont accompagnée pendant ces trois années et qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ces travaux.

Je remercie tout d'abord les directeurs successifs du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, Mlle Marie-Elisabeth BOURREDON et M. Carlos VACA GARCIA, qui m'ont accueillie chaleureusement au sein de leur unité.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury de thèse. Merci à M. Christophe LEN d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Merci à M. Jean-Marie AUBRY et à M. Francesco DI RENZO d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir pris le temps de juger ce travail de recherche. Merci également à Mme Véronique GILARD d'avoir accepté de prendre part à ce jury et d'avoir apporté son expertise en chimie analytique. Merci à Mme Anne PAULHE-MASSOL d'avoir été membre invité et d'avoir apporté sa vision des contraintes industrielles. Mes remerciements vont également aux membres du LCA qui m'ont encadrée pendant ma thèse. Merci à M. Zéphirin MOULOUNGUI, responsable de l'équipe lipochimie au LCA, pour avoir mené ce projet et pour ses remarques pertinentes qui ont contribué à rendre ces travaux meilleurs. Merci à Mlle Emeline VEDRENNE d'avoir participé à l'encadrement de cette thèse et pour son aide lors de la purification des produits et leur caractérisation.

J'adresse ensuite mes plus sincères remerciements à mes directrices de thèse, Mme Sophie THIEBAUD-ROUX et Mme Pascaline DE CARO qui m'ont fait confiance pendant ces trois années. Merci pour votre gentillesse, votre disponibilité, votre bonne humeur, vos conseils et vos encouragements. J'ai vraiment eu du plaisir à travailler avec vous et votre complémentarité est une force.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes impliquées dans le Projet Oléovision, ainsi qu'aux stagiaires Adeline, Yohan, Audrey et Sarah qui ont travaillé sur ce sujet.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire de Chimie Agro-industrielle qui contribue à rendre l'ambiance de travail sympathique et studieuse. Je remercie particulièrement, Anne et Julie, mes collègues du labo rouge pour avoir rendu cet endroit agréable et propice au travail. Un très grand merci à Muriel, l'experte de la GC, qui a été d'une aide précieuse et qui a toujours été là quand j'en avais besoin. Merci à Eric et à Jean-François pour leur soutien moral lors de la conférence aux Etats-Unis et pour le réconfort après.

Je remercie Mme Anne CALMON ainsi que le personnel de l'Ecole d'Ingénieurs de Purpan de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner la plus belle des matières pendant ma thèse et de m'avoir fait confiance.

Ces années de thèse ont aussi été l'occasion de faire de belles rencontres dont certaines sont devenues de belles amitiés.

---

## Remerciements

---

Romain, un grand merci à mon premier collègue de bureau. Tu as largement contribué à mon intégration et tes « bons plans » ont été plus qu'utiles. Merci de m'avoir fait découvrir le triathlon, le mus, le patxaran, mais aussi pour ton soutien, tes encouragements et ta relecture des 80 pages du chapitre II !

Manon, merci d'avoir été toujours là en tant que voisine de maison (la poulie est en construction), de bureau, de paillasse et de voiture. Merci pour ton écoute (notamment à la pause Coca) et toutes tes petites attentions (Gertrude, les post-its du soir, les mouchoirs top classe du jour J...).

Loulou, merci pour ton enthousiasme pour les sorties et divertissements, notamment les cours d'aquagym à l'autre bout de Toulouse ou la Zumba (merci à Groupon).

Dothy, merci pour ton écoute, tes potins, tes séries TV et ton concert de fin d'année. Maintenant, frère Jacques et au clair de la lune n'ont plus de secret.

Sylvain, merci pour tes anecdotes, tes répliques de Dikkenek et ta participation aux événements sportifs en tant que co-équipier ou concurrent (vélo, footing, raid et triathlon).

Emilie, merci miss résine de m'avoir transmis ton savoir sur les résines et d'avoir été ma partenaire de raid... ton coup de pagaie est magique !

Clément, merci pour les bons moments et délires que l'on a partagé, notamment avec secret LCA, la recherche des sosies, les boolckies....

Alla, merci pour ta gentillesse, tes gâteaux et tous tes précieux conseils de thésarde expérimentée.

Leslie et Julien B., merci pour les soirées autrichiennes et les sorties ski/raquette.

Cécile, merci pour tes moments potins, ta relecture et pour m'avoir fait découvrir les spécialités culinaires de la campagne toulousaine.

Jibouille, merci d'avoir été mon directeur artistique « officiel » et pour ta chemise cochonou qui a ébloui mes soirées.

Bastien, Benjamin et Assad, merci pour votre bonne humeur et vos blagues.

Je remercie également ceux qui m'ont permis de passer de bons moments : Elodie et Guillaume (promis un jour je viendrai à Tarbes), Jordan, Zaher, Anna, Houssein, Guillaume B., William, Mathieu S., Lupita, Nicoletta et Emeline M.

Je tiens à remercier mes amis de l'A7 (Valérie, Joanne, Mathilde, Céline, Cécile, Antoine, Marion, Mélissa, Aurore et Raphaël) pour tous les bons moments que l'on a passés ensemble ainsi que mes copines de synchro (Lyne, Tiphaine et Emilie) qui sont restées mes plus fidèles amies.

Je terminerai en remerciant toute ma famille qui a toujours été présente, et ce, malgré la distance.

Bernard et Christine, merci pour votre gentillesse et pour m'avoir accueillie comme une fille.

Fabienne, merci d'avoir fait le déplacement pour la soutenance et d'avoir joué ton rôle de marraine à merveille.

Mes frères Cédric et Samuel, merci Cédoul et Samoul pour notre complicité et nos délires, qui aboutissent parfois à ces surnoms qui nous suivent encore à l'âge adulte.

Mes parents, merci pour votre amour, votre confiance et votre soutien dans tous mes choix et projets. Votre princesse vous remercie du fond du cœur.

Et enfin, mon mari Benoit, merci de m'avoir toujours soutenue et motivée au quotidien et pour tous les bons moments que l'on a partagé et que l'on va encore partager ...

---

---

## Résumé

Dans un contexte de raréfaction des ressources pétrolières et de pressions environnementales, l'industrie chimique a besoin d'innover en développant de nouvelles filières destinées à l'élaboration de bioproduits, à partir de matières premières d'origine végétale. Les acides gras insaturés obtenus à partir des huiles végétales, constituent ainsi une ressource renouvelable à fort potentiel permettant de diversifier les approvisionnements d'origine pétrolière. Notre intérêt s'est porté sur la réaction de scission oxydative d'acides gras insaturés pour conduire à des monoacides et diacides à chaînes courtes et impaires, peu ou pas disponibles à l'état naturel. Ce type de chaînes hydrocarbonées est recherché dans l'industrie, car elles possèdent des propriétés spécifiques, mais elles ne sont actuellement produites qu'à partir de ressources fossiles. L'objectif était donc de mettre au point un procédé de clivage oxydatif performant, moins onéreux et moins polluant que l'ozonolyse, le seul procédé industriel opérationnel.

Les conditions oxydantes sélectionnées font appel à l'eau oxygénée en tant qu'oxydant, associée à un catalyseur de transfert de phase, sans avoir recours à un solvant organique. Plusieurs catalyseurs de transfert de phase  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  ont été préparés à partir de l'acide tungstophosphorique, d'eau oxygénée et d'un sel d'ammonium quaternaire ( $Q^+, Cl^-$ ), afin de comparer leur efficacité à transférer l'oxygène vers le substrat en phase organique. Une optimisation des paramètres réactionnels a été effectuée avec le catalyseur le plus performant. De plus, deux protocoles ont été mis au point, pour la préparation *in-situ* du catalyseur et pour sa récupération en fin de réaction. Le procédé a été généralisé à des dérivés d'acides gras dans le but d'obtenir d'autres acides à chaînes courtes, répondant à une large gamme d'applications.

Le gain environnemental lié à ce nouveau procédé a été évalué par le calcul d'indicateurs verts.

Afin d'envisager un recyclage plus aisé du catalyseur, l'anion oxodiperotungstate  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , l'espèce active du catalyseur, a été supporté sur des résines échangeuses d'anions. Deux types de résines macroporeuses ont été testées : des résines commerciales (Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367) et des résines modifiées (type Merrifield). Nous avons montré que ces dernières conduisent à de meilleurs rendements de scission oxydative de l'acide oléique que les résines commerciales, et ce, malgré la présence de solvants. Cependant, l'immobilisation de l'anion oxodiperotungstate sur les résines commerciales a permis la synthèse en une seule étape d'acétals, composés présentant un grand intérêt pour la synthèse de dérivés à haute valeur ajoutée. En utilisant l'acétone, à la fois comme réactif et solvant, nous avons obtenu de bons rendements en cétal. De plus, la réaction d'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique a pu être étendue à d'autres solvants (alcools), offrant la possibilité de synthétiser un large panel d'acétals. Le procédé développé est particulièrement intéressant car il conduit directement à la synthèse d'acétals ou de cétals à partir d'un acide gras insaturé biosourcé, en évitant les étapes de réactions intermédiaires.

## Mots-clés

Acide gras, acide oléique, clivage oxydatif, acétalisation, catalyseur de transfert de phase, catalyse supporté.

---

## Abstract

In a context of scarce oil resources and environmental pressures, the chemical industry needs to innovate by developing new production chains aiming the design of bioproducts from biobased raw materials. Unsaturated fatty acids derived from vegetable oils, thus represents renewable resources with a great potential, allowing to diversify petroleum based supplies. Our interest is focused on the oxidative cleavage reaction of unsaturated fatty acids to yield mono-acids and di-acids with shorter and odd hydrocarbon chains, which are not available at a natural state. Such hydrocarbon chains are attractive for industry because they meet specific properties. But, they are currently only produced from fossil resources. Therefore, the objective was to develop an efficient method for oxidative cleavage, less expensive and less polluting than ozonolysis, the only operational industrial process.

The selected oxidizing conditions employs hydrogen peroxide as oxidant, together with a phase transfer catalyst, without using an organic solvent. Several phase transfer catalysts  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  were prepared from tungstophosphoric acid, hydrogen peroxide and a quaternary ammonium salt ( $Q^+,Cl^-$ ), in order to compare their effectiveness in transferring oxygen to the substrate in the organic phase. An optimization of reaction parameters was carried out with the most performing catalyst. In addition, two protocols have been developed for the *in-situ* preparation of the catalyst and its recovery after reaction. The method was extended to fatty acids derivatives, in order to obtain other short chain acids, having a wide range of applications.

The environmental benefits associated with this new method were evaluated by calculating green indicators.

To consider an easier recycling of the catalyst, the oxodiperoxotungstate anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , the active species of the catalyst was supported on anion-exchange resins. Two types of macroporous resins were tested: commercial resins (Amberlite IRA 900 and Lewatit K7367) and modified resins (type Merrifield). We showed that the modified resins, lead to the oxidative cleavage of oleic acid with higher yields than commercial ones, despite the presence of solvent. However, the immobilisation of the oxodiperoxotungstate anion on commercial resins allows the one-step synthesis of acetals, compounds of great interest for the synthesis of derivatives with a high added value. Using acetone as both reagent and solvent, we obtained good yields in ketal. Furthermore, the "one-pot" acetalization reaction of oleic acid was extended to other solvents (alcohols) as an opportunity to synthesize a wide range of acetals. The developed process is particularly interesting as it leads to the direct synthesis of ketal or acetals from an unsaturated fatty acid, avoiding the intermediate reaction steps.

## Keywords

Fatty acids, oleic, acid, oxidative cleavage, acetalisation, phase-transfer catalyst, supported catalysis.

---

## Table des matières

<b>Abréviations</b> .....	<b>11</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>17</b>
<b>Chapitre I : Propriétés, applications et méthodes de préparation des acides gras et diacides à chaîne hydrocarbonée impaire</b> .....	<b>23</b>
I. Origine des monoacides et diacides à chaînes impaires .....	25
II. Propriétés et applications des mono- et diacides carboxyliques à chaînes impaires .....	26
II.1. Comparaison des propriétés physico-chimiques des acides gras et diacides à chaînes paires et impaires.....	26
II.2. Toxicité/Écotoxicité et biodégradabilité des mono- et diacides gras à chaînes paires et impaires .....	33
II.3. Applications des acides gras et diacides à chaîne impaire .....	38
II.3.1. Applications des acides gras d'origine naturelle.....	38
II.3.2. Applications de l'acide azélaïque.....	39
II.3.3. Applications de l'acide pélargonique.....	41
III. Les méthodes de préparation des acides azélaïque et pélargonique.....	44
III.1. Les méthodes de synthèse de l'acide azélaïque .....	44
III.1.1. Les voies biotechnologiques.....	44
III.1.2. Les voies chimiques.....	46
III.2. Les méthodes de synthèse de l'acide pélargonique.....	47
III.2.1. Le clivage oxydatif d'alcènes ou d'alcynes terminaux .....	47
III.2.2. L'oxydation d'alcools ou d'aldéhydes primaires.....	48
III.2.3. L'addition nucléophile d'un organomagnésien .....	49
III.3. Les méthodes de synthèse simultanée des acides azélaïque et pélargonique par scission oxydative d'alcènes (en particulier de l'acide oléique).....	49
III.3.1. Les systèmes oxydants conventionnels.....	52
III.3.1.1. Acide nitrique .....	52
III.3.1.2. Acide chromique.....	53
III.3.1.3. Ozonolyse : le procédé industriel actuel .....	53
III.3.1.4. Permanganate de potassium.....	56
III.3.1.5. Tétroxyde d'osmium comme agent catalytique oxydant .....	57
III.3.1.6. Tétroxyde de ruthénium comme agent catalytique oxydant .....	58
III.3.1.7. Métathèse .....	60
III.3.2. Les systèmes oxydants « verts ».....	60
III.3.2.1. L'oxygène.....	60
III.3.2.2. L'eau oxygénée.....	61
III.3.3. Les systèmes oxydants en milieu organisé (en présence d'émulsifiant ou catalyseur de transfert de phase) .....	65
III.3.3.1. Le permanganate de potassium .....	67
III.3.3.2. Hypochlorite de sodium.....	68
III.3.3.3. L'eau oxygénée.....	69
Conclusion.....	78

<b>Chapitre II : Etude d'un procédé de scission oxydative de l'acide oléique à l'aide de peroxy-complexes de tungstène</b> .....	<b>83</b>
I. Les acides gras : une matière première issue de ressources renouvelables .....	84
I.1. Les huiles végétales .....	84
I.1.1. Le marché des huiles végétales .....	84
I.1.2. La culture du tournesol oléique .....	85
I.1.3. Production de l'huile de tournesol oléique .....	86
I.1.4. Les débouchés des huiles de tournesol .....	87
I.2. Production de l'acide oléique .....	88
I.2.1. Transestérification des huiles végétales .....	89
I.2.2. Hydrolyse des huiles végétales .....	91
I.2.3. Mise en œuvre de l'hydrolyse de l'huile de tournesol oléique .....	91
II. Etude de la scission oxydative de l'acide oléique .....	93
II.1. Détermination du taux de conversion d'acide oléique et des rendements en acides .....	93
II.2. Essais préliminaires .....	94
II.3. Scission oxydative d'acide oléique en catalyse par transfert de phase .....	96
II.3.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la production d'acides azélaïque et pélagonique .....	96
II.3.1.1. Influence de la nature du catalyseur pour la préparation <i>in-situ</i> des peroxy-complexes .....	96
II.3.1.2. Effet de la préparation du catalyseur .....	100
II.3.1.3. Effet de la température de réaction .....	104
II.3.1.4. Influence de la quantité de catalyseur .....	106
II.3.1.5. Influence de la vitesse de l'agitation mécanique .....	107
II.3.2. Etude cinétique de la scission oxydative en CTP .....	109
II.3.2.1. Evolution de la composition du milieu réactionnel au cours du temps .....	110
II.3.2.2. Effet de la température de réaction sur l'évolution de la concentration de chacun des intermédiaires et produits de réaction .....	112
II.3.3. Le traitement post-réactionnel .....	115
II.3.4. Etude du recyclage du catalyseur .....	116
II.3.4.1. Détermination de la fraction insoluble de catalyseur dans les solvants d'extraction .....	116
II.3.4.2. Essais de recyclage des catalyseurs .....	117
II.3.4.3. Effet du traitement de séparation des phases sur le recyclage .....	122
II.4. Généralisation de la scission oxydative à d'autres substrats .....	124
II.4.1. L'acide linoléique .....	124
II.4.2. L'oléate d'éthyle .....	124
II.4.3. L'acide 9,10-époxyoctadécanoïque .....	126
II.4.4. L'acide ricinoléique .....	126
II.4.5. Les composés $\alpha$ -hydroxylés .....	127
II.5. Etude de l'éco-compatibilité du procédé .....	129
II.5.1. Economie d'atomes .....	131
II.5.2. Facteur environnemental .....	133
II.5.3. Bilan des indicateurs verts .....	137
II.6. Tests applicatifs .....	138
III. Etude de la scission oxydative en système catalytique supporté .....	139
III.1. Etude bibliographique sur les voies de catalyse supportée .....	139
III.1.1. Immobilisation de l'acide tungstophosphorique .....	139
III.1.2. Immobilisation de l'anion $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .....	141
III.1.3. Les résines échangeuses d'ions .....	142
III.1.3.1. Structure des résines échangeuses d'ions .....	142
III.1.3.2. Propriétés d'échange des résines échangeuses d'ions .....	144
III.2. Les résines échangeuses d'ions commerciales comme catalyseur hétérogène .....	147
III.2.1. Choix des résines échangeuse d'ions .....	147
III.2.2. Dosage de la capacité des résines .....	148
III.2.2.1. Essais de dosage de la capacité de la résine par la détermination des ions libérés dans le milieu .....	148
III.2.2.2. Dosage de la capacité de la résine par analyses ICP-OES .....	150
III.2.3. Effet des étapes de préparation et de traitement de la résine .....	151



III.2.4. Influence du mode d'échanges d'ions sur la capacité de la résine.....	153
III.2.5. Influence du mode d'échange d'ions sur la conversion d'acide oléique.....	155
III.3. Les résines amphiphiles comme autre catalyseur hétérogène.....	156
III.3.1. Synthèse de l'espaceur.....	156
III.3.2. Fonctionnalisation de la résine.....	157
III.3.3. Scission oxydative de l'acide oléique.....	158
III.3.3.1. Influence de la résine synthétisée.....	158
III.3.3.2. Recyclage de la résine Merrifield modifiée.....	159
Conclusion.....	160
<b>Chapitre III : Acétalisation « one-pot » de l'acide oléique en présence d'un système catalytique supporté.....</b>	<b>165</b>
I. Oxydation de l'acide oléique en catalyse supportée avec un solvant.....	165
I.1. Choix du solvant.....	165
I.2. Réaction en présence de DMSO.....	169
I.3. Réaction en présence d'acétone.....	169
II. Etude de la synthèse de cétal dans l'acétone.....	170
II.1. Intérêt de la synthèse de cétals ou d'acétals à chaînes grasses.....	170
II.2. Effet des paramètres expérimentaux sur la synthèse de cétal.....	172
II.2.1. Influence du mode de préparation des résines.....	172
II.2.2. Influence de la quantité d'eau oxygénée.....	175
II.2.3. Influence du mode d'introduction de l'eau oxygénée.....	176
II.2.4. Influence de la durée de réaction.....	177
II.2.5. Influence de la température.....	178
II.3. Etude de la cinétique de réaction.....	179
II.4. Recyclage de la résine.....	180
II.5. Essai complémentaire en catalyse homogène par transfert de phase.....	181
III. Généralisation du procédé d'acétalisation de l'acide oléique avec l'acétone à la synthèse d'autres acétals.....	182
III.1. A partir des alcools.....	182
III.2. A partir d'acide linoléique comme substrat.....	184
Conclusion.....	186
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale.....</b>	<b>191</b>
I. Réactifs utilisés.....	191
II. Les méthodes d'analyse.....	193
II.1. Chromatographie en phase gazeuse.....	193
II.2. Chromatographie en couche mince.....	195
II.3. Spectroscopie infrarouge.....	196
II.4. Résonance magnétique nucléaire.....	196
II.5. Spectrométrie de masse.....	196
II.6. Analyse élémentaire et ICP-OES.....	197
III. Les modes opératoires des réactions mises en œuvre.....	198
III.1. Hydrolyse de l'huile de tournesol.....	198
III.2. Synthèse des catalyseurs.....	201
III.2.1. Synthèse de $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	201
III.2.2. Synthèse de l'oxyde de tantale supporté.....	201
III.2.3. Synthèse des peroxy-complexes de tungstène $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .....	201
III.2.4. Synthèse des peroxy-complexes de tungstène supportés sur résine.....	202

---

III.2.5. Préparation des résines amphiphiles .....	203
III.2.5.1. Synthèse de l'espaceur .....	203
III.2.5.2. Fixation de l'espaceur sur la résine Merrifield .....	204
III.3. Synthèse des intermédiaires chimiques .....	205
III.3.1. Synthèse de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque .....	205
III.3.2. Synthèse de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque .....	206
III.4. Procédé de scission oxydative en catalyse par transfert de phase homogène .....	207
III.4.1. Clivage oxydative de l'acide oléique .....	207
III.4.1.1. Suivi cinétique de la réaction de scission oxydative .....	209
III.4.1.2. Tests de recyclage du catalyseur .....	209
III.4.2. Clivage oxydatif de l'acide linoléique .....	210
III.4.3. L'oléate d'éthyle .....	211
III.4.4. Clivage de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque .....	212
III.4.5. Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique .....	213
III.4.6. Clivage oxydatif des composés $\alpha$ -hydroxylés .....	214
III.5. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines échangeuses d'ions .....	216
III.5.1. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines échangeuses d'ions commerciales .....	216
III.5.2. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines Merrifield modifiée .....	216
III.6. Procédé d'acétalisation « one-pot » des acides gras en catalyse supportée .....	217
III.6.1. L'acétalisation de l'acide oléique .....	217
III.6.2. L'acétalisation de l'acide linoléique .....	220
III.7. Titration du peroxyde d'hydrogène .....	221
IV. Traitement post-réactionnel et purification des mono- et diacides .....	222
IV.1. Protocole n°1 : Séparation à chaud sur du coton .....	222
IV.2. Protocole n°2 : Séparation à chaud dans une ampoule à décanter .....	223
IV.3. Protocole n°3 : Séparation à chaud dans une ampoule à décanter après ajout d'eau chaude .....	223
<b>Conclusions générales .....</b>	<b>227</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>233</b>
Annexe A : Tests des produits pour formulations bio-détergentes .....	235
Annexe B : Dosage des éléments C, H, N, W et P des résines par analyses élémentaires et ICP-OES .....	240
Annexe C : Résultats des analyses thermogravimétriques ATG-CBD .....	241
Annexe D : Publication .....	246
<b>Liste des figures .....</b>	<b>254</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>260</b>
<b>Références .....</b>	<b>262</b>
<b>Publications et communications scientifiques .....</b>	<b>277</b>

---

---

## Abréviations

A	Aire (u.a.)
AA	Acide azélaïque
AC	Acétal
AcOEt	Acétate d'éthyle
AL	Acide linoléique
ALD	Aldéhydes
AO	Acide oléique
AP	Acide pélargonique
AR	Acide ricinoléique
aq.	Aqueux
CAM	Acide molybdate d'ammonium cérique
Cat.	Catalyseur
CCM	Chromatographie sur couche mince
CMR	Cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques
COV	Composés organiques volatiles
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CTP	Catalyseur de transfert de phase
$\delta$	Déplacement chimique (ppm)
d	Doublet
DI	Diol
DMC	Diméthylcarbonate
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DVB	Divinylbenzène
EEHV	Esters éthyliques d'huile végétale
E.I.	Etalon interne
EMHV	Esters méthyliques d'huile végétale
EP	Epoxyde
EPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis
éq.	Equivalent
FDA	Agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux

---

FEDER	Fonds européens de développement régional
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FUI	Fonds unique interministériel
HCl	Acide chlorhydrique
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
<i>J</i>	Constante de couplage (Hz)
K	Facteur de réponse
m	Multiplet
M	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
MIBC	Méthylisobutylcétone
MTBE	Méthyl <i>tert</i> -butyl éther
MSHFBA	<i>N</i> -méthyl- <i>N</i> -triméthylsilyl-héptafluorobutyramide
n	Nombre de moles
NMP	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
P	Pression
PAVA	Nonivamide
PVC	Chlorure de polyvinyle
q	Quadruplet
quint.	Quintuplet
R <sub>f</sub>	Rapport frontal
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN <sup>13</sup> C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
s	Singulet
SM	Spectrométrie de masse
t	Triplet
T	Température
T.A.	Température ambiante
T <sub>éb</sub>	Température d'ébullition
THF	Tétrahydrofurane
TMP	Triméthylpropane
TMSH	Triméthylsulphonium hydroxyde
TPA	Acide tungstophosphorique

---

t	Temps
T.R.	Temps de rétention (min)
T52	Triglycéride dont les acides gras contiennent 52 atomes de carbone
T54	Triglycéride dont les acides gras contiennent 54 atomes de carbone
u.a.	Unité d'aire
UV	Ultra-violet
V	Volume
$\chi$	Taux de conversion (%)
Y	Rendement (%)



A large field of sunflowers with bright yellow petals and dark brown centers, set against a light green background. The sunflowers are densely packed and fill the entire frame.

## **Introduction générale**





## Introduction générale

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet **Oléovision**, d'une durée de 4 ans entre mars 2009 et février 2013, mis en place dans le cadre d'un FUI (Fonds Unique Interministériel) qui associe des financements du conseil régional Midi-Pyrénées, du conseil général et du FEDER (Fonds européen de développement régional).

Le projet **Oléovision** s'inscrit dans un contexte de développement de nouveaux marchés, alimentaires et non-alimentaires, à forte valeur ajoutée, à partir de ressources locales. L'objectif principal est de s'affranchir de la production d'huiles exotiques en proposant des huiles innovantes à forte valeur ajoutée et compétitives. Il s'agit d'un projet modèle pour renforcer la compétitivité territoriale, rassemblant un ensemble de compétences pluridisciplinaires de hauts niveaux.

La société ARTERRIS, anciennement la Toulousaine des céréales, est le porteur du projet **Oléovision**. Son objectif principal est de développer et pérenniser une production locale du tournesol oléique, dans la région Midi-Pyrénées, avec une garantie de qualité. Les enjeux agronomiques consistent à garantir une qualité en termes de stabilité de la composition, à optimiser les rendements en huile à l'hectare et à définir les pratiques agricoles adaptées.

Les partenaires du projet sont PIONEER et ARTERRIS pour la sélection variétale, EIP pour les analyses de la composition des huiles, l'INRA/INSAT pour l'étude de transformations biotechnologiques, le LCA-INPT pour l'étude de transformations chimiques, et concernant les applications, MAURAN pour les lubrifiants, POULT et NATAIS pour la valorisation alimentaire, et LOBIAL pour les formulations en détergence.

Avec l'aide de la société PIONEER, une sélection d'hybrides de tournesol a été mise au point et cultivée dans le but de développer de nouvelles variétés de tournesol pour l'obtention d'huiles avec des profils en acides gras spécifiques : huile de tournesol hautement oléique (teneur en acide oléique  $\geq 90\%$ ) et huile de tournesol linoléique (teneur en acide linoléique  $\geq 75\%$ ). La diversification des profils en acides gras de l'huile permet de répondre à différents cahiers des charges pour des applications alimentaires et non-alimentaires.

Ainsi, la tâche confiée au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) porte sur la valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol hautement oléique. Plus précisément, il s'agit de développer de nouvelles voies de synthèses d'acides carboxyliques (acide azélaïque,

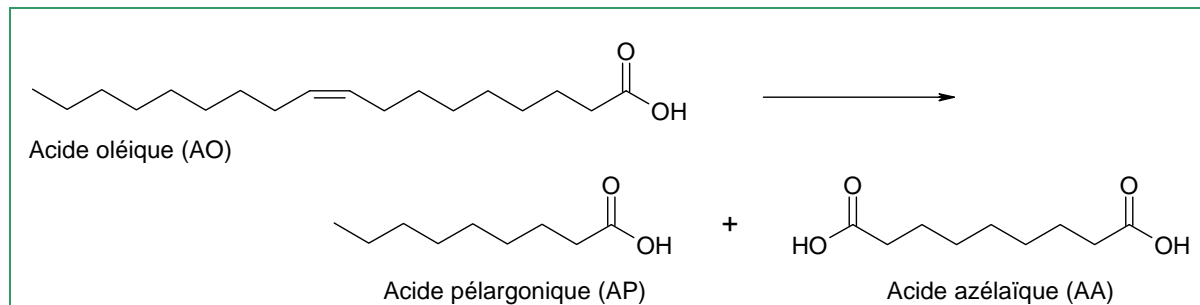
acide hydroxystéarique et acide octadécènedioïque) à partir de l'acide oléique selon une approche en chimie verte.

\* \* \*

Les travaux présentés portent donc sur le développement d'un nouveau procédé d'oxydation chimique d'acides gras insaturés pour obtenir l'acide azélaïque et divers monoacides tels que l'acide pélargonique.

L'acide oléique, ou acide *cis*-octadéc-9-énoïque (C18:1), est un acide gras de 18 atomes de carbone possédant une insaturation C=C en position 9. Il s'agit de l'acide gras majoritairement présent (> 80%) dans l'huile de tournesol hautement oléique développée dans le cadre du projet.

Les transformations des doubles liaisons C=C des acides gras insaturés les plus fréquentes sont l'époxydation, l'hydroxylation et la scission oxydative. L'oxydation de la double liaison de l'acide oléique (C18:1) est particulièrement intéressante puisqu'elle conduit à l'obtention de deux acides carboxyliques linéaires saturés : l'acide azélaïque (ou acide nonanedioïque, AA) et l'acide pélargonique (ou acide nonanoïque, AP) (Figure 1-1).



**Figure 1-1** : Scission oxydative de l'acide oléique

L'intérêt de cette étude est d'aboutir à la synthèse de chaînes plus courtes et impaires, peu ou pas disponibles à l'état naturel. Ces chaînes présentent un grand intérêt dans l'industrie chimique, mais sont actuellement produites à partir de ressources fossiles.

Nous avons l'ambition de proposer un procédé de clivage oxydatif de l'acide oléique performant, extrapolable à plus grande échelle et conforme aux principes de la chimie verte. Il s'agit de trouver un procédé moins onéreux et moins polluant que l'ozonolyse, le seul procédé industriel opérationnel. Le nouveau procédé devra satisfaire les caractéristiques suivantes :

- Mise en œuvre aisée des conditions opératoires
- Obtention de rendements et sélectivités élevés
- Sécurité du procédé
- Respect de l'environnement

\* \* \*

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à un état de l'art sur les conditions d'obtention des acides à chaînes courtes et impaires par clivage oxydatif. Dans le second chapitre, l'étude d'un procédé de scission oxydative de l'acide oléique par des peroxy-complexes de tungstène est exposée. Pour cela, deux types de catalyseurs de transfert de phase ont été étudiés : l'un homogène et l'autre hétérogène (résines échangeuses d'ions). Dans le troisième chapitre, des solvants sont mis en œuvre pour améliorer le contact entre les différentes phases du milieu. Ils permettront d'aboutir à l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique. Cette synthèse a donc été étudiée car elle présente l'intérêt de former en une seule étape des composés à haute valeur ajoutée. Enfin, les modes opératoires et les caractéristiques des produits de synthèses sont exposés dans une dernière partie expérimentale.





## **Chapitre I**

**Propriétés, applications et méthodes de  
préparation des acides gras et diacides à  
chaîne hydrocarbonée impaire**



## Chapitre I : Propriétés, applications et méthodes de préparation des acides gras et diacides à chaîne hydrocarbonée impaire

- Les monoacides gras d'huiles végétales appartiennent à la classe des lipides et sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique (R-COOH). On les caractérise par la longueur et la nature de leur chaîne hydrophobe. La longueur de la chaîne carbonée varie entre 4 et 36 atomes de carbone (Tableau 1-1) et possède le plus souvent un nombre pair de carbones (à cause de l'activité de l'enzyme acétyl-coenzyme A). Quant à la nature de la chaîne, il existe trois familles d'acides gras : les acides gras saturés, mono-insaturés et polyinsaturés. Les acides gras sont dits saturés si leur chaîne carbonée ne comporte aucune double liaison. Ils sont dits mono-saturés et polyinsaturés si la chaîne carbonée comporte respectivement une ou plusieurs doubles liaisons. Ces doubles liaisons sont réactives et facilement oxydables pour former des peroxydes et des acides carboxyliques <sup>[1]</sup>.

- Les diacides présents à l'état naturel dans les huiles végétales sont des composés organiques carboxyliques dont la formule générale est HOOC-R-COOH, R représentant une chaîne aliphatique contenant au minimum trois atomes de carbone (Tableau 1-1).

**Tableau 1-1** : Acides gras composant les huiles végétales et animales.

Acide gras	Caractéristique	Origine	N°CAS
Acide butanoïque	C4:0	Graisses animales	107-92-6
Acide valérique	C5:0	Huile essentielle de valériane	109-52-4
Acide glutarique	Diacide en C5	Huile de betterave	110-94-1
Acide caproïque	C6:0	Huile essentielle de lavande	142-62-1
Acide adipique	Diacide en C6	Huile de betterave	124-04-9
Acide caprylique	C8:0	Huile de coprah et de palme	124-07-2
Acide pèlargonique	C9:0	Huile essentielle de géranium	112-05-0
Acide caprique	C10:0	Huile de coprah et de palmiste	334-48-5
Acide sébacique	Diacide en C10	Huile de ricin (transformation)	111-20-6
Acide laurique	C12:0	Huile de coprah et de palmiste	143-07-7
Acide myristique	C14:0	Huile de coprah et de palmiste	544-63-8
Acide myristoléique	C14:1	Huiles de myristicacées	544-64-9
Acide palmitique	C16:0	Huile de palme et graisses animales	57-10-3
Acide palmitoléique	C16:1	Huile de macadamia, de gevuina et d'argousier	373-49-9
Acide stéarique	C18:0	Huile végétale et graisses animales	57-11-4
Acide oléique	C18:1	Huile d'olive, tournesol, colza et graisses animales	112-80-1
Acide linoléique	C18:2	Huile de lin, tournesol, colza et soja	60-33-3
Acide $\alpha$ -linoléique	C18:3	Huile de lin, colza, sauge, chanvre, soja et noix	463-40-1
Acide ricinoléique	C18:1 hydroxylé	Huile de ricin	141-22-0
Acide arachidique	C20:0	Huile d'arachide et de poisson	506-30-9
Acide eicosapentaénoïque	C20:5	Huile de poisson	10417-94-4
Acide béhénique	C22:0	Huile de moringa	112-85-6
Acide érucique	C22:1	Huile de colza	112-86-7
Acide docosahexaénoïque	C22:6	Huile de poissons et microalgue	6217-54-5
Acide lignocérique	C24:0	Huile d'arachide	557-59-5

Les acides gras les plus communs sont ceux à 12, 14, 16 et 18 atomes de carbone, les autres étant disponibles en quantité beaucoup plus faible chez les végétaux.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux acides et diacides à chaînes courtes et impaires, peu abondants à l'état naturel, alors que ce sont des matières premières utiles à la préparation de nombreux produits cosmétiques, pharmaceutiques ou phytosanitaires, de matériaux ou de lubrifiants.



Dans ce premier chapitre, seront tout d'abord présentées les propriétés physico-chimiques de ces acides carboxyliques à chaînes impaires, leur toxicité/écotoxicité et leur biodégradabilité ainsi que leurs applications. Enfin, les différentes voies de synthèse de ces mono- et diacides, décrites dans la littérature à partir de substrats issus de la pétrochimie ou de ressources naturelles, seront répertoriées.

## I. Origine des monoacides et diacides à chaînes impaires

- Les acides gras à chaîne carbonée impaire sont moins répandus à l'état naturel que les acides gras à chaîne carbonée paire.

Ils sont essentiellement d'origine animale et pour la plupart saturés. Ils sont présents en général dans les graisses animales mais en très faible quantité : par exemple, ils représentent moins de 2% de la totalité des acides gras présents dans le bœuf <sup>[2]</sup>. La matière grasse du lait, du fromage <sup>[3]</sup> et des produits laitiers <sup>[4]</sup> est également riche en acides à chaîne carbonée impaire comme l'acide pentadécanoïque (C15:0) et l'acide heptadécanoïque (C17:0), et en plus faible concentration, l'acide tridécanoïque (C13:0) <sup>[5]</sup>.

Quant aux acides gras à chaînes carbonées impaires et courtes, leur présence à l'état naturel est encore plus rare : l'acide pentanoïque (C5:0) est majoritairement présent dans l'huile essentielle de valériane <sup>[6]</sup> et des traces d'acide heptanoïque (C7:0) apparaissent dans l'huile des graines d'orge <sup>[7]</sup>.

Enfin, d'autres acides gras à chaîne carbonée impaire plus atypiques existent, tels que la mycomycine. Il s'agit d'un acide gras avec treize atomes de carbone contenant deux triples liaisons et quatre doubles liaisons (Figure 1-2). Il est produit par la bactérie *Nocardia*, essentiellement présente dans l'environnement (plantes, sol, eau, air et poussières). Cet acide est un antibiotique puissant, thermolabile et explosif à 75°C.

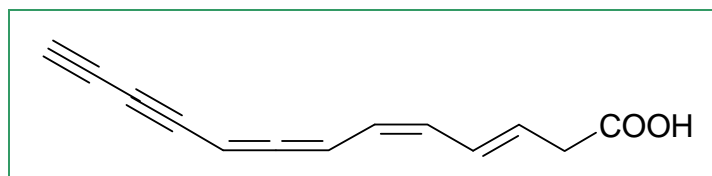


Figure 1-2 : Mycomycine ou acide (3E,5Z)-tridéca-3,5,7,8-tétraène-10,12-diynoïque.

- Les acides dicarboxyliques à chaînes carbonées impaires sont également peu présents à l'état naturel.

En effet, seul l'acide glutarique, diacide à cinq atomes de carbone, peut être cité comme exemple. Il est extrait du sucre de la betterave (4 - 5%).

Pour palier la rareté naturelle des mono- et diacides gras impairs, deux procédés sont actuellement exploités à l'échelle industrielle. L'ozonolyse de l'acide oléique produit l'acide azélaïque (diacide en C9) et l'acide pélargonique (C9:0). De plus, le vapocraquage de l'acide ricinoléique conduit à d'autres acides à chaînes impaires en C7, C9 et C11 [8]. Le procédé développé par Arkema a débouché sur la production de nombreux produits commercialisés.

L'objectif de nos travaux est d'initier une filière similaire à partir de l'acide oléique pour la production d'acides à neuf atomes de carbone.

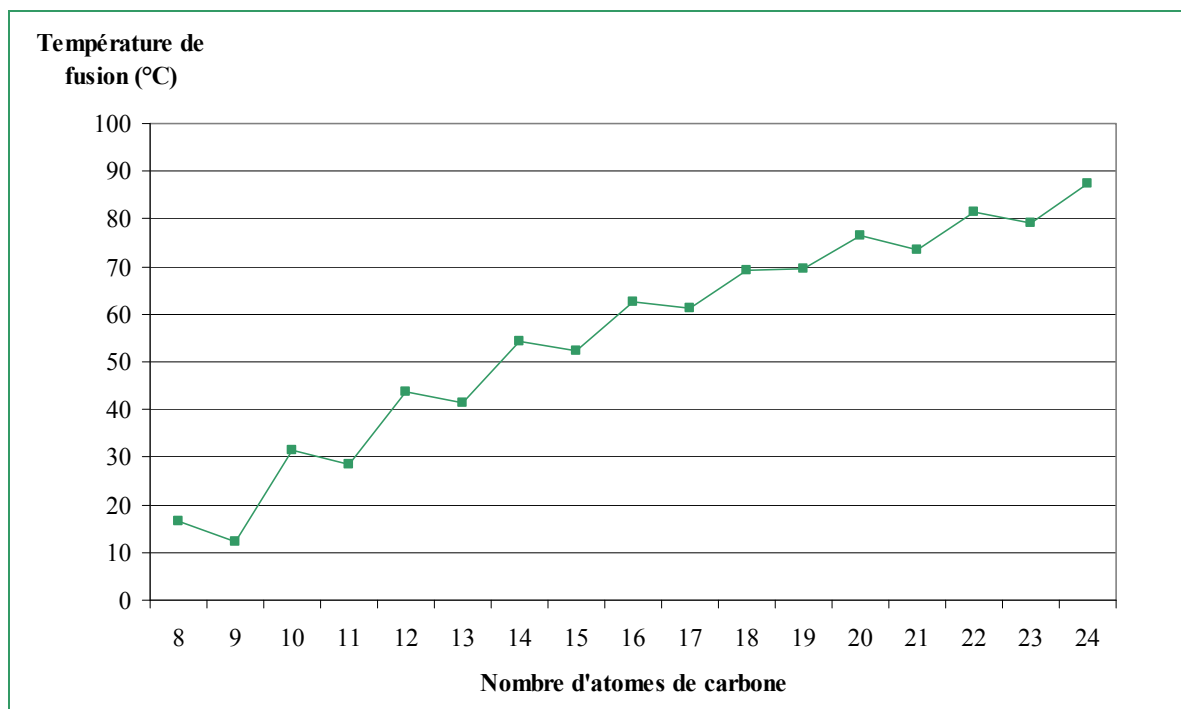
## II. Propriétés et applications des mono- et diacides carboxyliques à chaînes impaires

### II.1. Comparaison des propriétés physico-chimiques des acides gras et diacides à chaînes paires et impaires

Comparons, à présent, certaines propriétés physico-chimiques (point de fusion, point d'ébullition, densité, pression de vapeur) des mono- et diacides carboxyliques en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la parité de la chaîne carbonée.

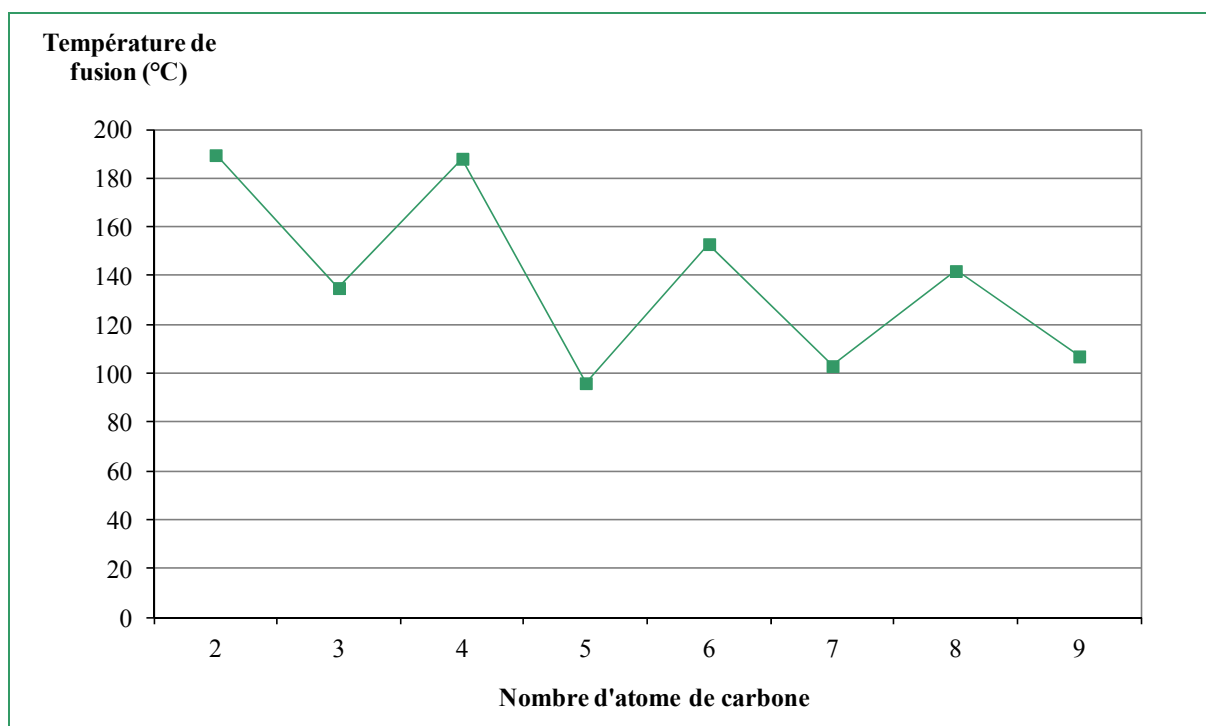
- La température de fusion

L'évolution des points de fusion des mono- et diacides carboxyliques linéaires est surprenante. En effet, les monoacides à chaîne linéaire montrent une alternance de leur point de fusion [9, 10]. Ceux qui contiennent un nombre pair d'atomes de carbone révèlent systématiquement des points de fusion plus élevés que leurs voisins possédant un nombre impair d'atomes de carbone (Figure 1-3). Globalement, une augmentation de la température de fusion est observée en fonction du nombre d'atomes de carbone.



**Figure 1-3 :** Température fusion des monoacides carboxyliques linéaires <sup>[9, 10]</sup>.

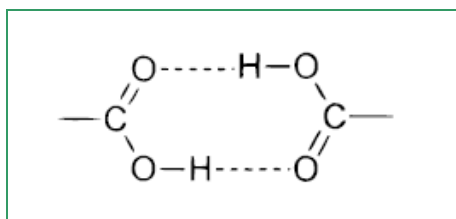
Pour les diacides carboxyliques à chaîne linéaire, la température de fusion tend plutôt à décroître avec l'augmentation du nombre de carbone de la chaîne <sup>[11, 12]</sup>. Comme dans le cas des monoacides, les diacides contenant un nombre impair d'atomes de carbone montrent systématiquement des points de fusion plus faibles, et inférieurs d'une dizaine de degrés à ceux des diacides avec un nombre pair d'atomes de carbone (Figure 1-4).



**Figure 1-4 :** Température de fusion des diacides carboxyliques linéaires <sup>[11, 12]</sup>.

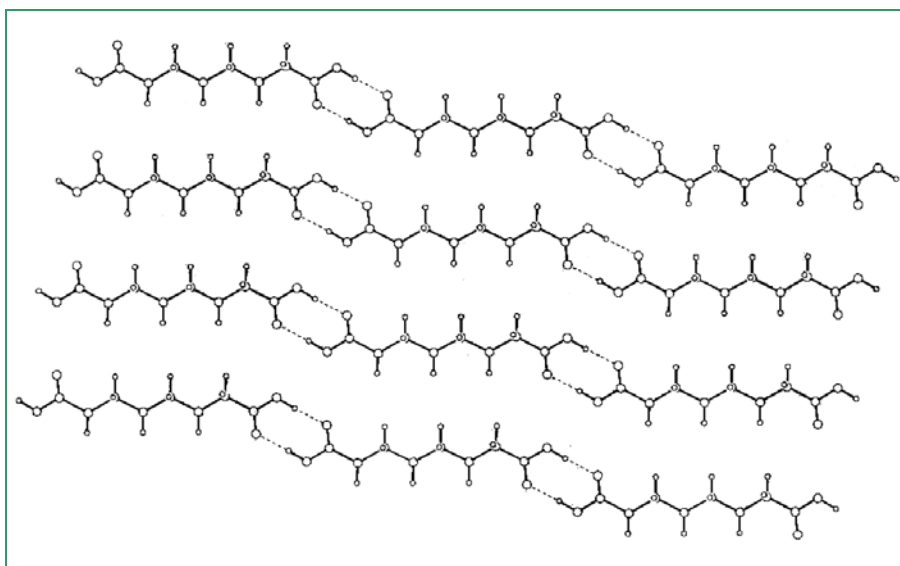
Cette tendance « en alternance » s'explique par la différence de structures des mono- et diacides, même si d'apparence elles semblent similaires. En effet, les structures cristallographiques des diacides contenant sept et huit atomes de carbone ont été comparées à l'aide d'analyses par diffraction des rayons X <sup>[12]</sup>.

Les groupements polaires carboxyles créent des interactions attractives au sein du solide cristallin (Figure 1-5). L'approche convergente de deux groupements carboxyles relie deux molécules à travers un centre d'inversion par liaisons hydrogènes pour conduire à la formation de dimères cycliques.



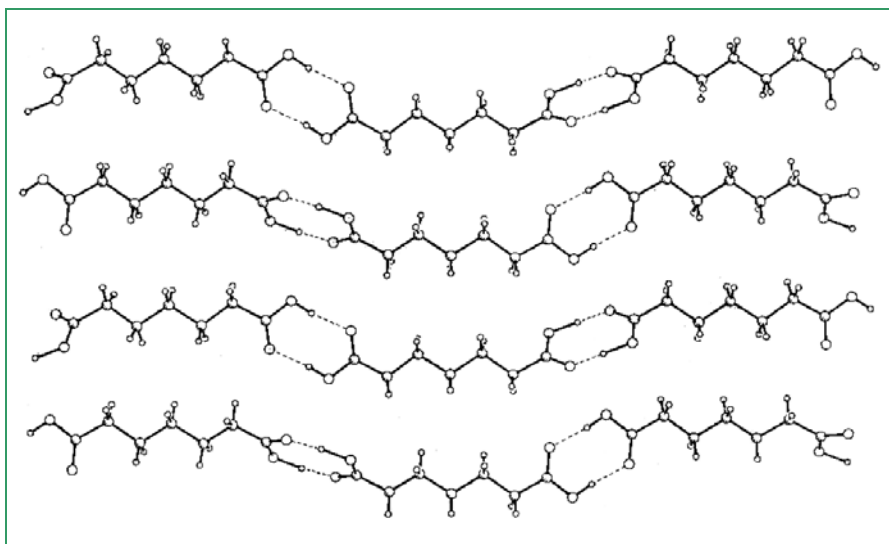
**Figure 1-5 :** Liaisons hydrogènes entre deux groupements carboxyles <sup>[12]</sup>.

Dans le cas des diacides à chaîne paire, les molécules se trouvent sur les centres d'inversion avec une conformation étendue et *trans* : les groupements carboxyle restent dans le plan de la chaîne carbonée. (Figure 1-6). Les chaînes adjacentes sont agrégées en couche grâce à des interactions hydrophobes entre les groupements méthylène.

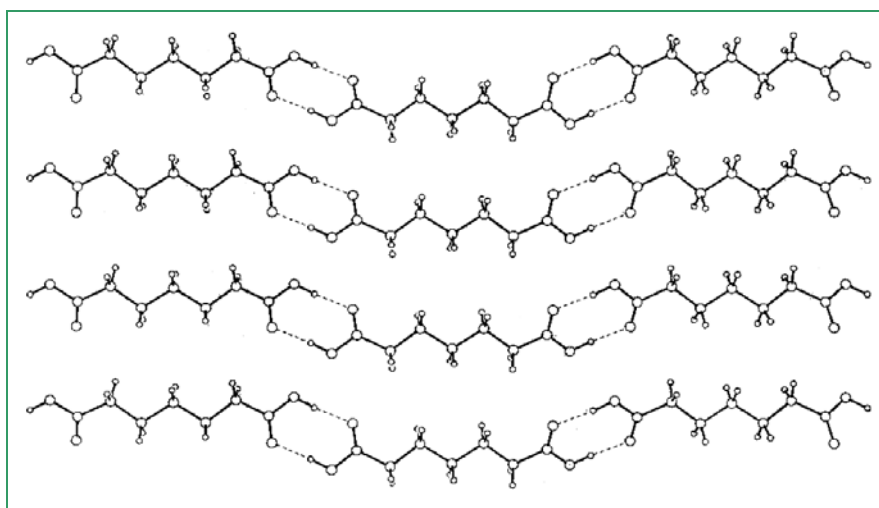


**Figure 1-6 :** Structure des couches du diacide à 8 atomes de carbone <sup>[12]</sup>.

Les diacides à chaîne impaire cristallisent sous deux formes, appelées  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure 1-7, Figure 1-8).



**Figure 1-7 :** Structure des couches de la forme  $\alpha$  du diacide à 7 atomes de carbone <sup>[12]</sup>.



**Figure 1-8 :** Structure des couches de la forme  $\beta$  du diacide à 7 atomes de carbone <sup>[12]</sup>.

Dans la forme  $\alpha$ , les deux groupes carboxyles tournent dans la même direction. Après rotation des chaînes, les deux plans contenant les groupements carboxyles forment un angle de  $60^\circ$ . Tandis que dans la forme  $\beta$ , les deux groupements carboxyles se positionnent de manière similaire et symétriquement par rapport à la chaîne.

L'orientation relative de ces groupes polaires entre les molécules permet de créer au sein du solide cristallin des interactions attractives plus fortes pour les diacides à nombre pair d'atomes de carbone. En effet, comme les conformations des diacides à chaîne impaire sont moins stables d'un point de vue énergétique que celles des diacides à chaîne paire, l'apport d'énergie nécessaire pour rompre les interactions attractives des diacides à chaîne impaire est moins élevée. Par conséquent, la température de fusion est plus faible pour les diacides à chaînes impaires.

- La densité

La densité des monoacides carboxyliques suit une évolution classique : la densité diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente (Figure 1-9).

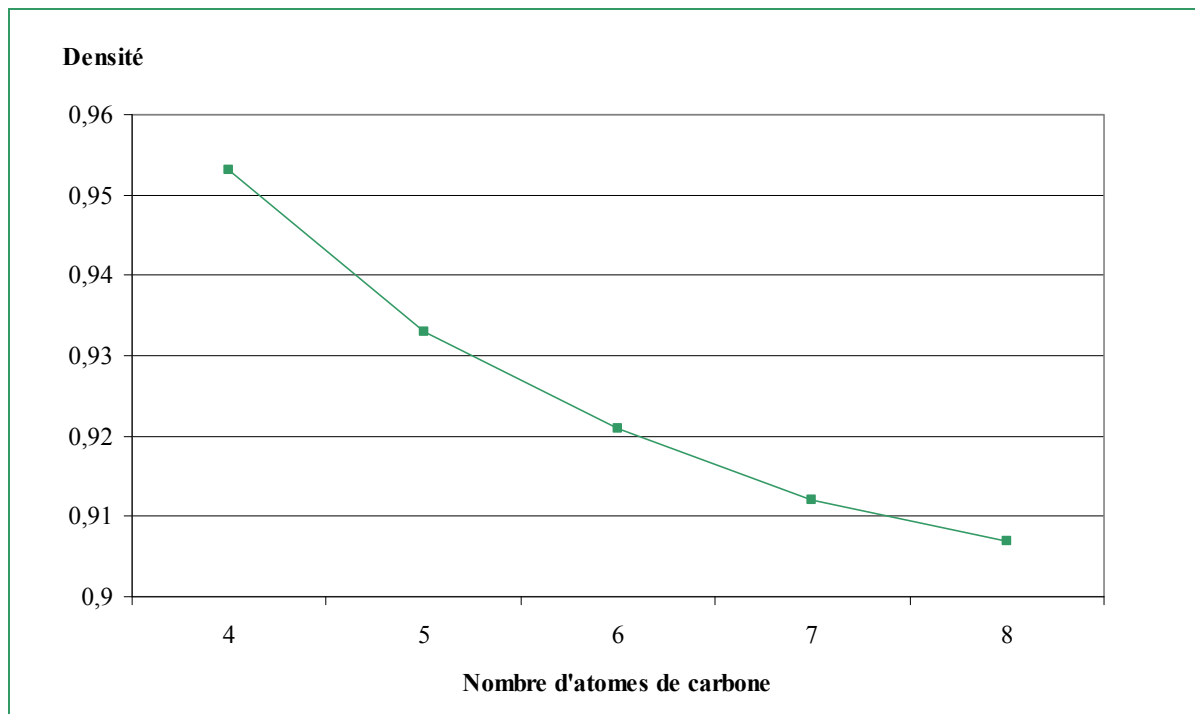


Figure 1-9 : Densité des acides carboxyliques <sup>[13]</sup>.

La densité des diacides à l'état solide montre également une alternance entre les acides à chaînes paires et impaires, mais moins marquée (Figure 1-10). En effet, quelle que soit la parité de la chaîne, la densité diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone croît.

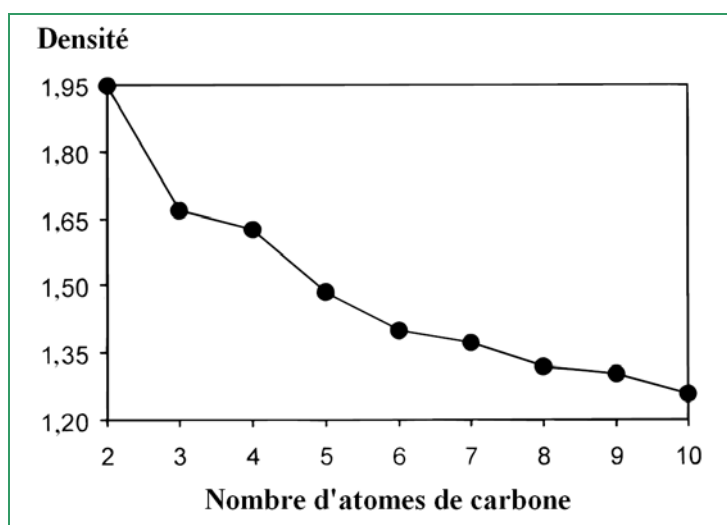
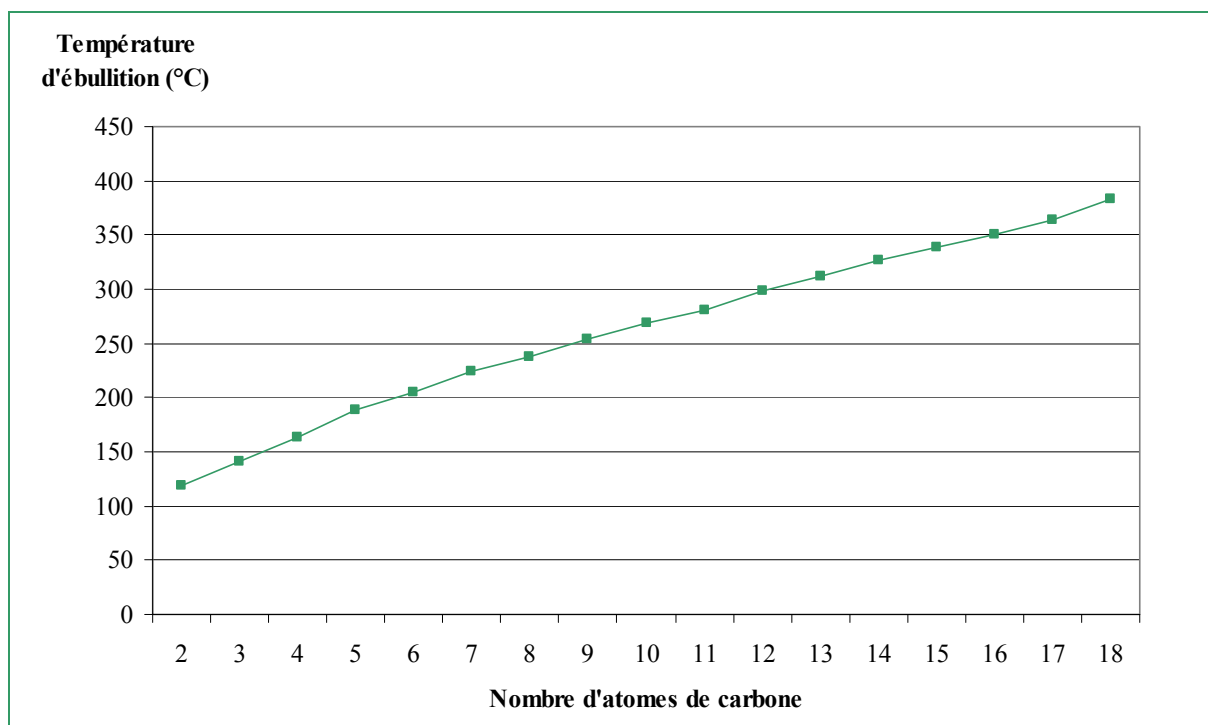


Figure 1-10 : Densité des diacides linéaires <sup>[12]</sup>.

Cette tendance est inversée par rapport aux alcanes aliphatiques en raison des interactions des chaînes de diacides dues à la présence des deux groupements polaires carboxyles.

- La température d'ébullition

La température d'ébullition des acides monocarboxyliques linéaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne (Figure 1-11) <sup>[14]</sup>.



**Figure 1-11** : Température d'ébullition des monoacides carboxyliques linéaires.

La température d'ébullition des diacides carboxyliques suit la même évolution avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone <sup>[15]</sup>.

- La pression de vapeur

La pression de vapeur des acides à chaîne impaire et courte décroît avec le nombre d'atomes de carbone (Figure 1-12).

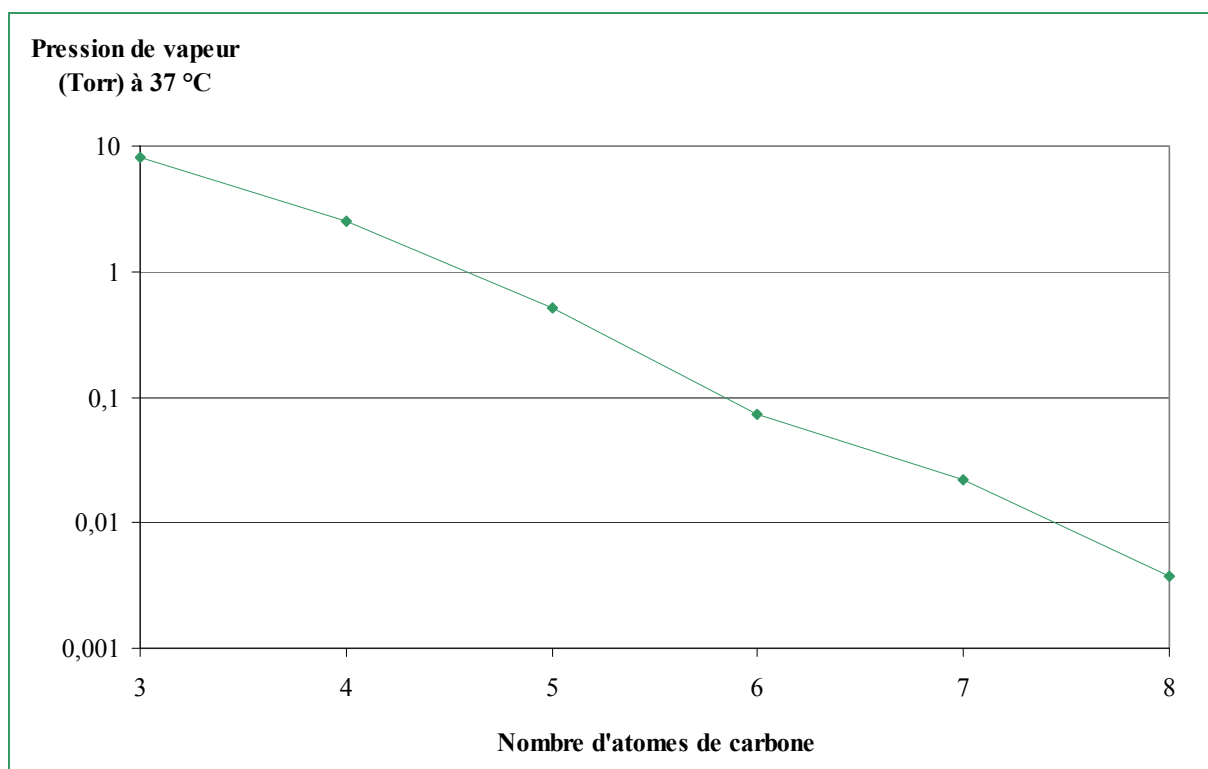


Figure 1-12 : Pression de vapeur des acides linéaires <sup>[16]</sup>.

La pression de vapeur des diacides à chaîne impaire et courte est plus importante que celle des diacides voisins à chaîne paire pour un nombre de carbone inférieur à huit (Figure 1-13) <sup>[17]</sup>. Cependant, dans tous les cas de chaînes paires ou impaires, une diminution globale de la pression de vapeur est observée lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente.

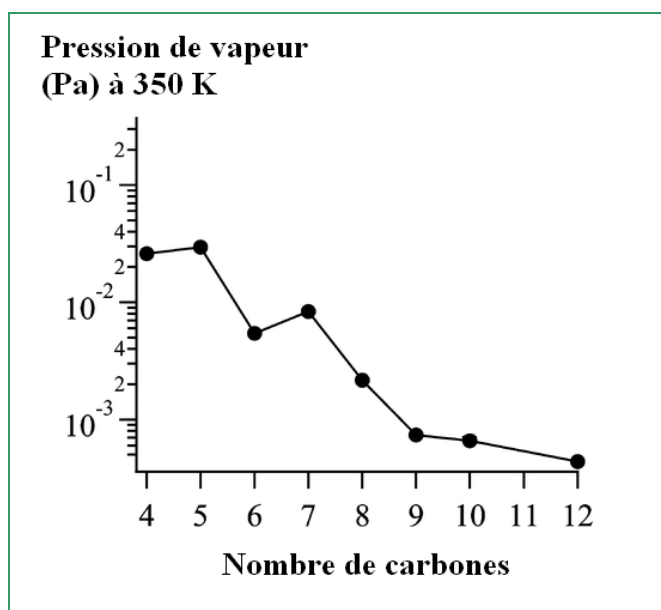


Figure 1-13 : Pression de vapeur des diacides linéaires <sup>[17]</sup>.



Tout comme la pression de vapeur, l'enthalpie de sublimation ( $\Delta H_{\text{sub}}$ ) alterne en fonction du nombre d'atomes de carbone. Les acides dicarboxyliques à chaîne impaire possèdent des enthalpies de sublimation relativement plus faibles que leurs acides voisins à chaîne paire. Cela peut également s'expliquer par la différence des énergies d'interactions intermoléculaires <sup>[17]</sup>.

## **II.2. Toxicité/Écotoxicité et biodégradabilité des mono- et diacides gras à chaînes paires et impaires**

- La toxicité et l'écotoxicité des mono- et diacides gras linéaires saturés ou insaturés sont données dans les fiches toxicologiques des produits. Elles sont exprimées en utilisant les termes suivants :

- $DL_{50}$  : dose létale médiane qui correspond à la dose de substance causant la mort de 50% d'une population animale donnée. Elle s'exprime en milligramme de matière active par kilogramme d'animal.
- $CL_{50}$  : concentration létale médiane qui correspond à la concentration dans l'eau de substance causant la mort de 50% d'une population animale donnée. Elle s'exprime en milligramme de matière active par litre de solution.
- $CE_{50}$  : concentration efficace médiane qui correspond à la concentration dans l'eau de substance entraînant un effet sur 50% d'une population animale donnée après une durée d'exposition spécifique. Elle s'exprime en milligramme de matière active par litre de solution.

Ces différentes caractéristiques sont rassemblées dans le [Tableau 1-2](#) pour les monoacides gras linéaires saturés ou insaturés et dans le [Tableau 1-3](#) pour les diacides gras linéaires.

**Tableau 1-2** : Toxicité/Écotoxicité d'acides gras saturés ou insaturés <sup>[18]</sup>.

<b>Acide gras</b>	<b>Caractéristique</b>
C5:0	DL <sub>50</sub> (orale) – souris : 600 mg.kg <sup>-1</sup> CE <sub>50</sub> – daphnie : 45 mg.L <sup>-1</sup> (48 h)
C6:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 1,9 mg.kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> (inhalation) – souris : 4,1 mg.m <sup>-3</sup> (2 h) DL <sub>50</sub> (dermale) – lapin : 584 mg kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 88 mg.L <sup>-1</sup> (96 h) CE <sub>50</sub> – daphnie : 22 mg.L <sup>-1</sup> (24 h)
C7:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 7 mg.kg <sup>-1</sup>
C8:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 10,08 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (dermale) – lapin > 5,0 mg kg <sup>-1</sup>
C9:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 5 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (dermale) – rat > 2 mg.kg <sup>-1</sup> CE <sub>50</sub> – daphnie : 64-119 mg.L <sup>-1</sup> (48 h) CL <sub>50</sub> – poisson : 68-121 mg.L <sup>-1</sup> (96 h)
C10:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 10 mg.kg <sup>-1</sup>
C11:0	DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – souris : 140 mg.kg <sup>-1</sup>
C12:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 12 mg.kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 27-45 mg.L <sup>-1</sup> (96 h) CE <sub>50</sub> – daphnie : 13-22 mg.L <sup>-1</sup> (48 h)
C13:0	DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – souris : 130 mg.kg <sup>-1</sup>
C14:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 10 mg.kg <sup>-1</sup>
C15:0	DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – souris : 54 mg.kg <sup>-1</sup>
C16:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 10 mg.kg <sup>-1</sup>
C17:0	DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – souris : 36 mg.kg <sup>-1</sup>
C18:0	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 2 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (dermale) – lapin > 5 mg kg <sup>-1</sup>
C18:1	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 74 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – rat : 2,4 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (intrapéritonale) – souris : 282 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (intraveineuse) – souris : 230 mg.kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 205 mg.L <sup>-1</sup> (96 h)
C18:2	DL <sub>50</sub> (orale) – souris > 50 mg.kg <sup>-1</sup>

**Tableau 1-3** : Toxicité/Écotoxicité de diacides carboxyliques <sup>[18]</sup>.

<b>Acide gras</b>	<b>Caractéristique</b>
Diacide en C5	DL <sub>50</sub> (orale) – souris : 6 mg.kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 330 mg.L <sup>-1</sup> (24 h)
Diacide en C6	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 5,05 mg.kg <sup>-1</sup> DL <sub>50</sub> (dermale) – lapin : 7,94 mg kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 97 mg.L <sup>-1</sup> (96 h) CE <sub>50</sub> – daphnie : 85,7 mg.L <sup>-1</sup> (48 h)
Diacide en C7	DL <sub>50</sub> (orale) – rat : 7 mg.kg <sup>-1</sup>
Diacide en C8	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 2,0 mg.kg <sup>-1</sup>
Diacide en C9	DL <sub>50</sub> (orale) – rat > 5 mg.kg <sup>-1</sup>
Diacide en C10	CL <sub>50</sub> (inhalation) – rat > 4,5 mg.m <sup>-3</sup>
Diacide en C15	DL <sub>50</sub> (orale) – souris : 6 mg.kg <sup>-1</sup> CL <sub>50</sub> – poisson : 330 mg.L <sup>-1</sup> (24 h)

L'échelle de Hodge et Sterner distingue les catégories suivantes sur la base des tests sur les rats par injection orale :

- Extrêmement toxique : DL<sub>50</sub> < 1 mg.kg<sup>-1</sup>
- Hautement toxique : 1 mg.kg<sup>-1</sup> < DL<sub>50</sub> < 50 mg.kg<sup>-1</sup>
- Modérément toxique : 50 mg.kg<sup>-1</sup> < DL<sub>50</sub> < 500 mg.kg<sup>-1</sup>
- Légèrement toxique : 500 mg.kg<sup>-1</sup> < DL<sub>50</sub> < 5000 mg.kg<sup>-1</sup>
- Presque pas toxique : 5000 mg.kg<sup>-1</sup> < DL<sub>50</sub> < 15000 mg.kg<sup>-1</sup>
- Relativement inoffensif : DL<sub>50</sub> > 15000 mg.kg<sup>-1</sup>

Les valeurs des DL<sub>50</sub> indiquent que la plupart de ces acides présentent une toxicité relativement aigüe pour les rats après injection orale.

Cependant, d'après le centre international de la recherche pour le cancer (CIRC), aucun de ces composés n'a été déclaré comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'Homme ; ce sont des acides gras inoffensifs par voie buccale pour le corps humain <sup>[19]</sup>. Ils sont pour la plupart répertoriés comme additifs alimentaires et figurent en tant que matière première de produits cosmétiques.

A titre comparatif pour les substances chimiques, l'Union Européenne distingue les catégories suivantes sur la base des tests avec les poissons et les daphnies (Directive 93/21/CEE) <sup>[20]</sup> :

- Très toxique :  $CE_{50} < 1 \text{ mg.L}^{-1}$
- Toxique :  $1 \text{ mg.L}^{-1} < CE_{50} < 10 \text{ mg.L}^{-1}$
- Nocif :  $10 \text{ mg.L}^{-1} < CE_{50} < 100 \text{ mg.L}^{-1}$
- Non toxique :  $CE_{50} > 100 \text{ mg.L}^{-1}$

Les valeurs présentées indiquent que tous ces acides présentent une faible toxicité pour les poissons et les daphnies dans un environnement aqueux.

En complément, l'écotoxicité des acides mono- et dicarboxyliques a été comparée en fonction de la parité de leur chaîne hydrocarbonée : elle a été évaluée sur le microorganisme *Chlorella pyrenoidosa*, une algue verte d'eau douce qui envahit les étangs <sup>[21]</sup>. Pour cela, la concentration létale médiane ( $CL_{50}$ ), ou dite concentration toxique, qui réduit de moitié la quantité de chlorophylle dans les cellules algales a été déterminée pour chaque composé.

Dans un premier temps, la toxicité de huit acides monocarboxyliques à chaîne courte (de 1 à 8 atomes) a été testée (Figure 1-14). Les acides possédant un nombre impair d'atomes de carbone sont plus toxiques que leurs homologues à chaînes paires.

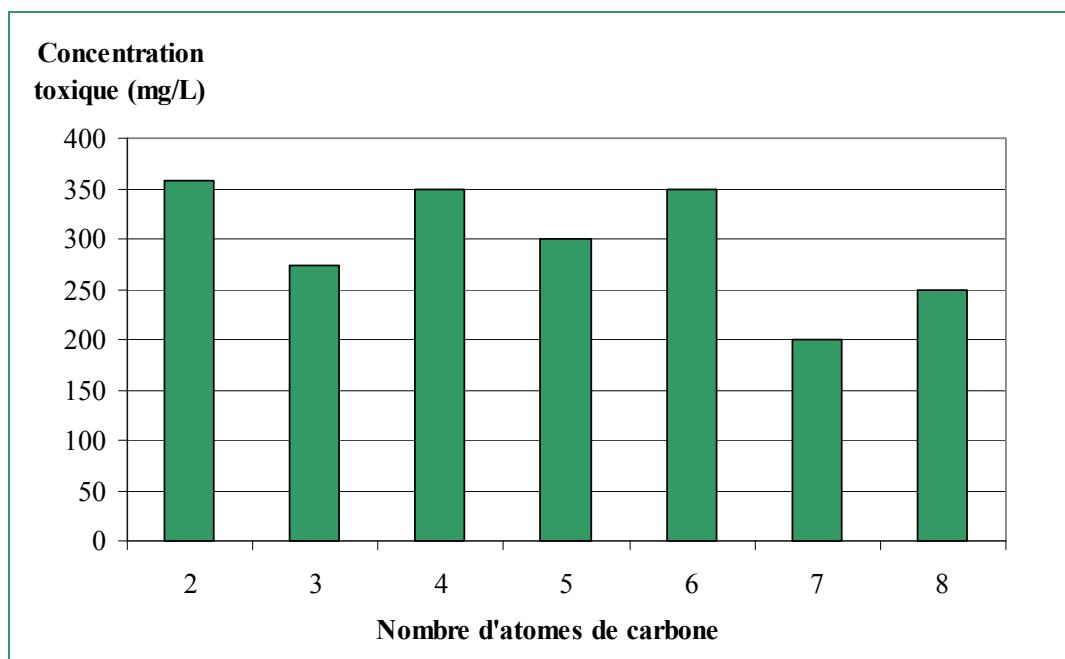


Figure 1-14 : Toxicité des acides gras sur l'algue *Chlorella pyrenoidosa* <sup>[21]</sup>.

Dans un second temps, la toxicité de six acides dicarboxyliques à chaîne courte (de deux à sept atomes) a été déterminée (Figure 1-15). Dans ce cas, aucune alternance des valeurs n'est observée en fonction de la parité de la chaîne carbonée.

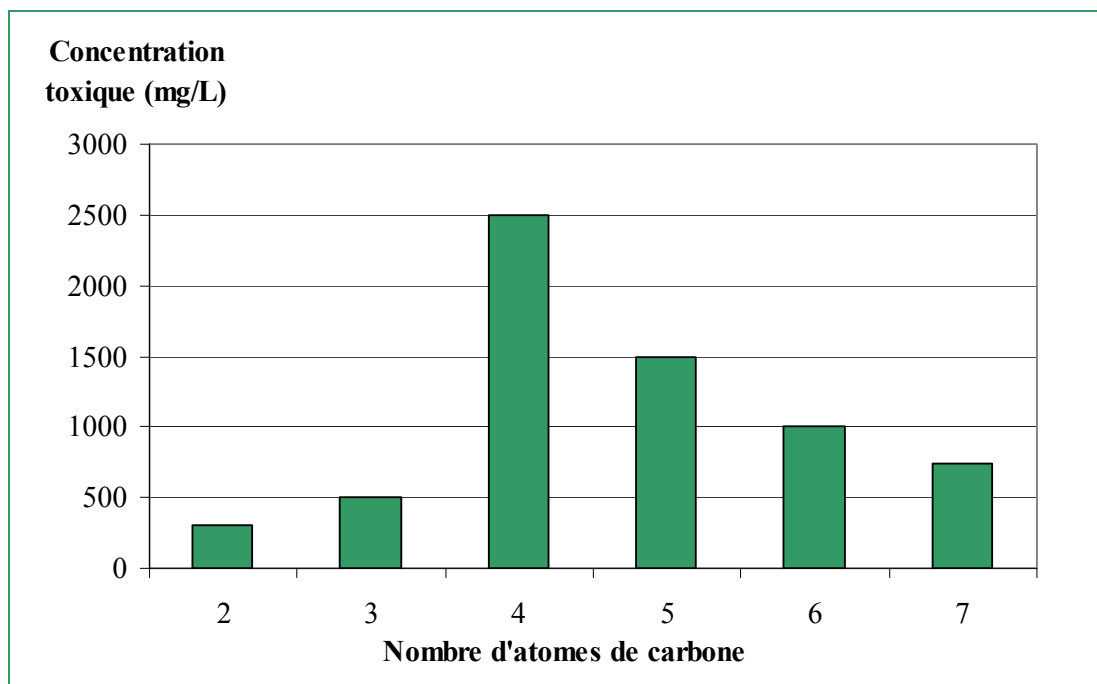


Figure 1-15 : Toxicité des acides dicarboxyliques sur l'algue *Chlorella pyrenoidosa* [21].

La toxicité diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone pour les trois premiers acides dicarboxyliques étudiés. En revanche, au-delà de quatre atomes de carbone, la toxicité des diacides augmente.

- La biodégradabilité

Les huiles végétales et les acides gras sont connus pour être facilement biodégradables [22], notamment par activité microbienne, volatilisation, et absorption dans les sols et sédiments. Les composés insaturés se dégradent plus vite que les saturés pour un nombre d'atomes de carbone donné [22, 23].

Par exemple, l'acide pélargonique (C9:0) a une courte durée de vie dans l'environnement et disparaît rapidement selon plusieurs voies. Dans le sol, l'activité microbienne est le premier processus de dégradation entraînant pour l'acide pélargonique une durée de demi-vie de moins d'une journée en conditions aérobies [24]. En deux jours, 97% de l'acide pélargonique introduit dans des terreaux est totalement dégradé.

Ainsi, les mono- et diacides carboxyliques sont largement utilisés dans la composition de nombreux produits biodégradables : chewing-gum [25], lubrifiants [26], polyesters...

## II.3. Applications des acides gras et diacides à chaîne impaire

### II.3.1. Applications des acides gras d'origine naturelle

A l'heure actuelle, les acides gras monocarboxyliques à chaîne impaire sont utilisés dans plusieurs domaines (agroalimentaire, médical, lubrifiants...).

- **Domaine agroalimentaire**

Les monoacides gras à nombre impair d'atomes de carbone n'entrent que pour une petite part dans le régime alimentaire de l'Homme <sup>[27]</sup>. Sur le plan métabolique, les acides gras saturés sont dégradés par  $\beta$ -oxydation pour donner des acides acétique et propanoïque. Quant aux acides gras polyinsaturés à nombre impair d'atomes de carbone, ils peuvent présenter une activité d'acides gras essentiels.

- **Domaine médical**

L'utilisation d'acides gras à chaîne impaire a largement prouvé son efficacité dans le domaine médical pour le traitement de nombreuses maladies. A titre d'exemple, les acides gras à chaîne impaire en quantité nutritionnelle suffisante sont utilisés pour moduler l'activité d'un composé critique : la protéine AMPK (protéine kinase activée par l'adénosine monophosphate (AMP)) <sup>[28]</sup>. Ils sont également utilisés pour traiter les maladies liées au stockage du glycogène ou des polysaccharides affectant les humains et certains animaux <sup>[29]</sup>. Pour cela, ils sont incorporés dans des traitements déjà existants. Parmi les acides efficaces sur le plan médical, on retrouve l'acide pentanoïque (C5:0), l'acide heptanoïque (C7:0), l'acide pentadécanoïque (C15:0). Dans certains cas de traitements médicaux, on les utilise sous forme dérivée (triglycérides).

- **Autres domaines**

Les composés obtenus par vapocraquage de l'acide ricinoléique sont des acides gras impairs commercialisés par la société Arkema pour de nombreuses applications. L'acide heptanoïque (C7:0) (distribué sous l'appellation Oleris™ C7) est utilisé en tant que lubrifiant ou agent anti-corrosion. L'acide undécylénique (C11:1) (distribué sous l'appellation Oleris™ C11) est, quant à lui, utilisé dans les parfums et cosmétiques en tant que composé antimicrobien et conservateur.

Comme ces acides gras sont présents en très faible quantité à l'état naturel, d'autres acides gras d'origine naturelle ont alors été produits à l'échelle industrielle à partir d'huiles

végétales. On s'intéressera ici plus particulièrement à l'acide pélargonique (C9:0) et à l'acide azélaïque (diacide en C9) car ce sont les plus utilisés industriellement.

### II.3.2. Applications de l'acide azélaïque

L'acide azélaïque est produit naturellement par la levure *Malassezia Furfur* à la surface de la peau de l'Homme. Il est également naturellement présent dans certaines céréales comme l'orge, le seigle et le blé, mais en faible quantité (0,4% - 8%)<sup>[30, 31]</sup>. L'acide azélaïque est l'acide dicarboxylique aliphatique à chaîne impaire le plus utilisé. Sa production totale annuelle et mondiale s'élève à plusieurs milliers de tonnes<sup>[32]</sup> et il entre en jeu dans un grand nombre d'applications telles que :

- Les produits cosmétiques et pharmaceutiques

L'acide azélaïque est utilisé dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques, en raison de sa forte activité biologique (anti-bactérienne, anti-inflammatoire et potentiellement anti-tumorale). Il est, par exemple, employé en dermatologie pour traiter différentes maladies de la peau dont l'acné<sup>[33, 34]</sup>. Il présente des propriétés bactériostatiques et bactéricides contre une variété de microorganismes aérobies ou anaérobies présents sur les peaux atteintes d'acné<sup>[35]</sup>.

- Les matériaux

L'acide azélaïque intervient comme matière première dans la synthèse de polymères tels que des polyesters ou des polyamides. Les polymères ainsi obtenus présentent des propriétés spécifiques et sont utilisés pour des applications variées dans des adhésifs, des revêtements, des fibres, des encres et des résines<sup>[15]</sup>. Par exemple, le Nylon 6,9 est synthétisé par réaction de l'acide azélaïque avec l'hexaméthylènediamine<sup>[36]</sup> (Figure 1-16).

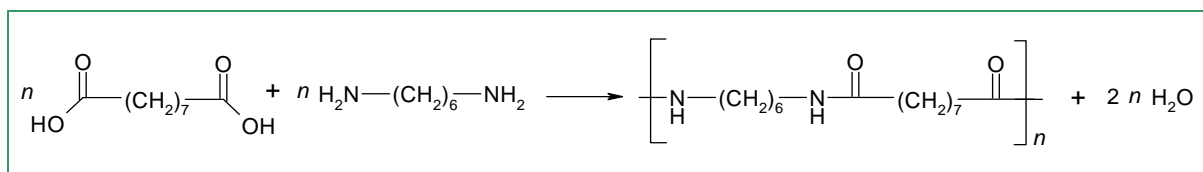


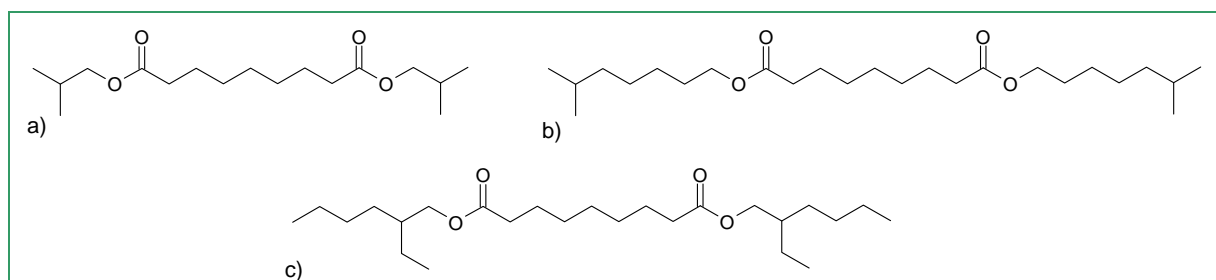
Figure 1-16 : Synthèse du Nylon 6,9.

Ce polyamide 6,9 se caractérise par une faible absorption d'eau et une grande stabilité dimensionnelle. Ce nylon est utilisé sous forme de fibres dans l'industrie textile, en tant qu'enveloppes de protection pour câbles dans l'industrie électronique, et dans les articles extrudés et moulés de l'industrie automobile<sup>[15]</sup>.

- Les plastifiants

Les esters, les polyesters ou les polyamides de l'acide azélaïque entrent dans la composition de plastifiants pour le polychlorure de vinyle (PVC), la nitrocellulose <sup>[37]</sup>, l'éthylcellulose, les résines acétate-butyrates de cellulose et le caoutchouc synthétique <sup>[38]</sup>.

Les diesters de l'acide azélaïque sont des plastifiants de grande qualité, notamment utilisés pour des applications où la flexibilité est requise <sup>[38]</sup>. Comme exemples, on peut citer l'azélate de diisobutyle <sup>[37]</sup>, l'azélate de diisooctyle <sup>[39]</sup> ou encore, l'azélate de bis(2-éthylhexyle) <sup>[39]</sup> (Figure 1-17).

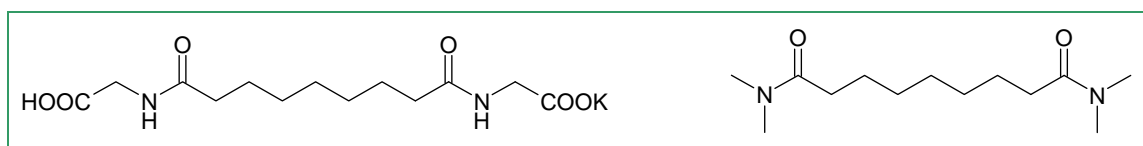


**Figure 1-17** : Exemples de plastifiants : a) azélate de diisobutyle, b) azélate de diisooctyle et c) azélate de bis(2-éthylhexyle) <sup>[40]</sup>.

Quant aux polyesters de hauts poids moléculaires (1000 - 7000), ils sont généralement connus pour présenter une faible volatilité et une bonne résistance aux solvants malgré une viscosité importante <sup>[38]</sup>.

- Les agents solubilisants

L'acide azélaïque a été étudié pour la synthèse d'agents solubilisants, à chaîne carbonée courte. Sa fonctionnalisation a, entre autres, permis d'obtenir l'azéloyldiglycinate de potassium <sup>[40]</sup> et le *N,N,N',N'*-tetraméthylazélamide <sup>[41]</sup> (Figure 1-18).



**Figure 1-18** : Diglycinate d'azéloyle de potassium et *N,N,N',N'*-tetraméthylazélamide <sup>[41]</sup>.

- Les lubrifiants

Les esters de l'acide azélaïque utilisés pour les plastifiants sont aussi très efficaces comme huile lubrifiante <sup>[38]</sup>. Ils peuvent être employés pour les avions ou autres équipements militaires où les lubrifiants issus du pétrole sont inadéquats. Pour cette application, un contrôle du nombre de ramifications dans la molécule est préférable. L'azélate de diisooctyle est un exemple de lubrifiant (Figure 1-17).



- Les adhésifs

L'acide azélaïque entre dans la composition de résines polyester<sup>[42, 43]</sup> telles que des résines époxyde de polyamide. Le pouvoir collant de ces résines permet de les utiliser pour des applications adhésives.

### II.3.3. Applications de l'acide pélargonique

L'acide pélargonique, aussi connu sous le nom d'acide nonanoïque, est un acide gras naturellement présent dans les feuilles de certains végétaux ou dans les graisses des animaux. Il a été extrait pour la première fois des feuilles d'un pélargonium, le *Pelargonium Roseum*, d'où il tire son nom (Figure 1-19).



Figure 1-19 : *Pelargonium Roseum*.

Il entre en jeu dans de nombreuses applications telles que :

- Les parfums (Flavornet 112-05-0)

L'acide pélargonique présente une odeur forte et âcre et est utilisé comme fragrance pour les parfums. En 2003, l'agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA) a autorisé l'usage de l'acide pélargonique et de ses esters comme arômes alimentaires synthétiques, comme additifs alimentaires pouvant être en contact avec la nourriture<sup>[44]</sup>. Notons les exemples du nonanoate de méthyle prisé pour son odeur fruitée et du nonivamide (vanillylamide de l'acide pélargonique, aussi appelé PAVA) pour son odeur épicée (Figure 1-20).

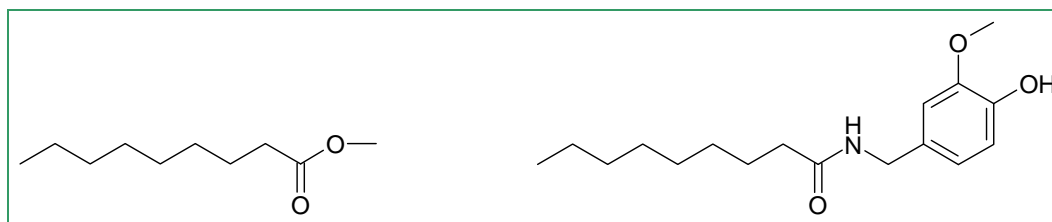


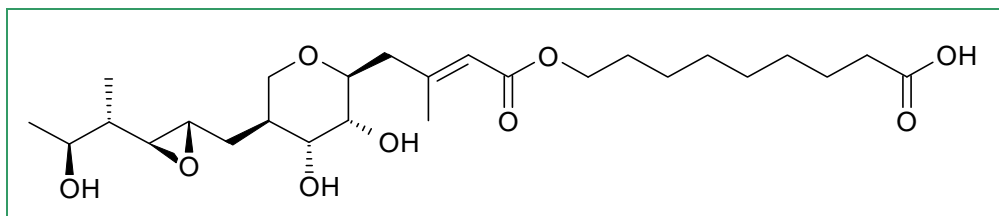
Figure 1-20 : Le nonanoate de méthyle et la nonivamide.

- Les pesticides

En 1992, l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA) recense le premier pesticide contenant majoritairement de l'acide pélargonique <sup>[45]</sup>. Aujourd'hui, cet acide constitue l'une des substances actives des herbicides de nouvelle génération. Il agit par contact et est efficace pour éliminer les mousses (*Bryum Argenteum*) <sup>[46]</sup>, les algues (*Marchantia Polymorpha*) <sup>[46]</sup> et les mauvaises herbes <sup>[47]</sup>.

- Les antibactériens

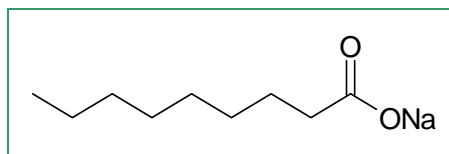
Récemment, les propriétés antibactériennes des dérivés de l'acide pélargonique ont été découvertes. En particulier, l'ester méthylique de l'acide 9-[4-(5-[[[3-chloropropyl]sulfonyl]amino]-3,4-dihydroxy-perhydropyran-2-yl)but-2-énoyloxy]nonanoïque réagit contre le staphylocoque doré (*Staphylococcus Aureus*) <sup>[48]</sup> (Figure 1-21).



**Figure 1-21 :** L'acide 9-[4-(5-[[[3-chloropropyl]sulfonyl]amino]-3,4-dihydroxy-perhydropyran-2-yl)but-2-énoyloxy]nonanoïque.

- Les tensioactifs

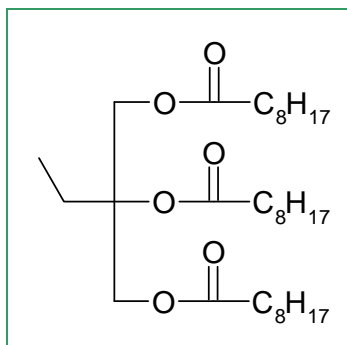
L'acide pélargonique a été étudié comme tensioactif (ou agent de surface), tel quel <sup>[49]</sup> ou après saponification <sup>[50]</sup>. Le pélargonate de sodium s'est révélé être un excellent agent moussant qui entre dans la composition de certains savons <sup>[50]</sup> (Figure 1-22).



**Figure 1-22 :** Le pélargonate de sodium.

- Les lubrifiants

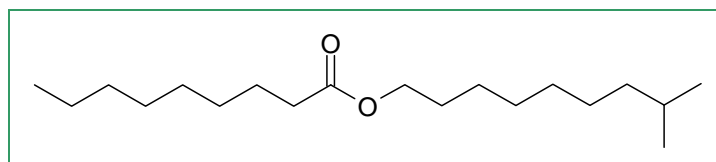
En réagissant avec divers polyols, l'acide pélargonique est transformé en esters lubrifiants synthétiques de haute performance <sup>[51]</sup>. Le tripélargonate de triméthylolpropane constitue un exemple de ce type de lubrifiants (Figure 1-23).



**Figure 1-23** : Le tripélargonate de triméthylolpropane.

- Les plastifiants

Formé à partir de l'estérification de l'acide pélargonique, le pélargonate d'isodécyle est un mono-ester fréquemment utilisé comme plastifiant synthétique<sup>[52]</sup> (Figure 1-24). Ce plastifiant est mélangé à un liant polymère HTPB (polybutadiène terminé par un hydroxyle) dans le cas de la formulation d'une composition de haute performance explosive<sup>[52-54]</sup>.



**Figure 1-24** : Le pélargonate d'isodécyle.

\* \* \*

En résumé, les mono- et diacides à chaînes impaires et courtes constituent des synthons incontournables à la fabrication de différents produits à plus ou moins haute valeur ajoutée. Selon les transformations chimiques envisagées, ils présentent des propriétés caractéristiques ; d'où des valorisations dans des domaines multiples et variés dont les parfums et cosmétiques, les matériaux, les lubrifiants ou les pesticides.

Décrivons à présent toutes les méthodes de synthèse de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique recensées dans la littérature.

### III. Les méthodes de préparation des acides azélaïque et pélargonique

L'acide azélaïque (diacide en C9) et l'acide pélargonique (C9:0) peuvent être synthétisés séparément ou simultanément à partir de substrats issus de ressources pétrochimiques ou de ressources renouvelables.

Dans un premier temps, les voies de synthèse spécifiques à chacun des acides seront présentées, et s'en suivra la description des voies de synthèse communes dans lesquelles seront produits simultanément les acides azélaïque et pélargonique. Pour cette étude bibliographique, nous nous sommes restreints aux synthèses décrites en une seule étape et à celles où les acides attendus sont obtenus en tant que produits majoritaires (et non produits secondaires de réaction).

#### III.1. Les méthodes de synthèse de l'acide azélaïque

##### III.1.1. Les voies biotechnologiques

Différentes préparations enzymatiques obtenues à partir de levures ou d'autres microorganismes sont employées avec succès pour la synthèse de l'acide azélaïque à partir de divers substrats issus de la pétrochimie ou de ressources renouvelables.

- A partir de l'acide pélargonique :

L'acide azélaïque est formé par oxydation du groupement méthyle terminal (-CH<sub>3</sub>) de l'acide pélargonique (Figure 1-25). La synthèse a été réalisée en présence du microorganisme *Debaryomyces Pfaffii* avec un rendement de 6% en acide azélaïque<sup>[55]</sup>, mais également avec une souche de la levure *Candida Tropicalis* avec un rendement proche de 100%<sup>[56]</sup>.

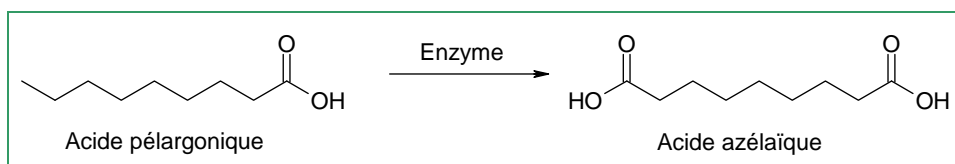
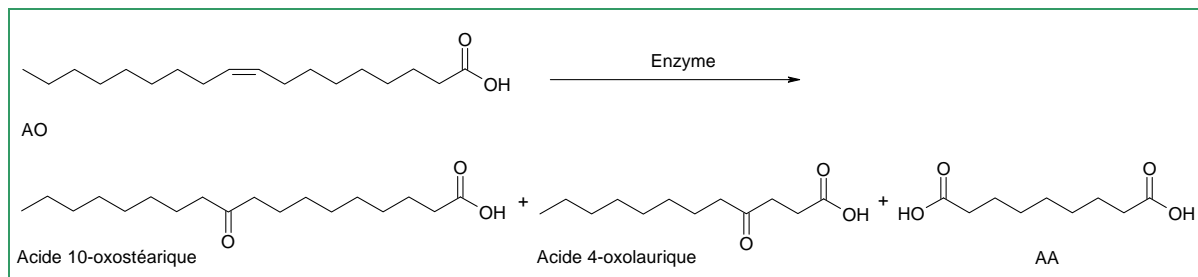


Figure 1-25 : Synthèse de l'acide azélaïque par biocatalyse à partir de l'acide pélargonique<sup>[56]</sup>.

- A partir de l'acide oléique (ou de ses esters) :

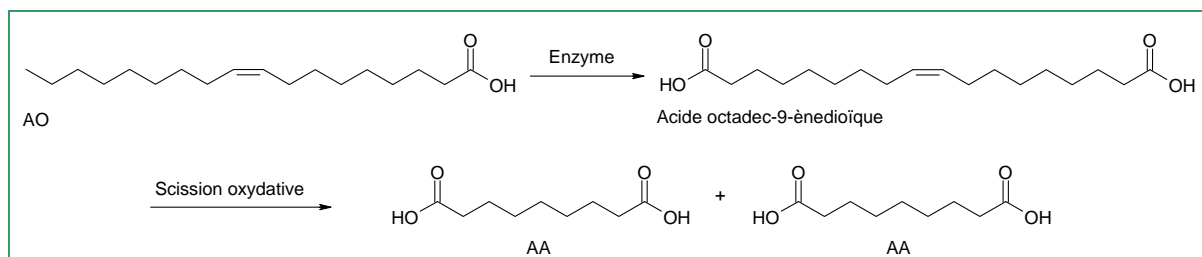
L'oxydation de l'acide oléique en présence d'une souche de la bactérie *Sarcina Lutea* (ICR2010) conduit majoritairement à un mélange contenant l'acide 10-oxostéarique, l'acide 4-oxolaurique et l'acide azélaïque<sup>[57]</sup> (Figure 1-26). Les meilleurs rendements en acide

azélaïque sont obtenus à partir de l'oléate d'isobutyle comme substrat et à une concentration de  $0,09 \text{ mg.mL}^{-1}$ , soit un rendement de 6%.



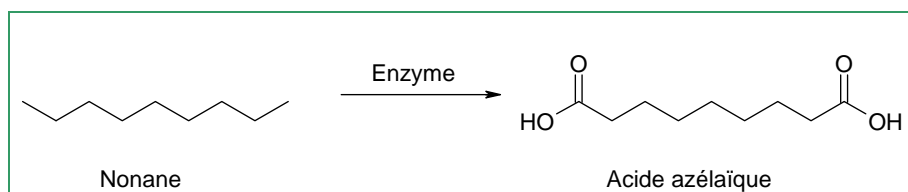
**Figure 1-26 :** Biotransformation de l'acide oléique par la bactérie *Sarcina Lutea*.

Une autre méthode d'oxydation a été développée afin de n'obtenir que de l'acide azélaïque. Pour cela, le groupement méthyle terminal de l'acide oléique est oxydé à l'aide d'une levure génétiquement modifiée (*Candida Tropicalis*)<sup>[56]</sup>. L'acide octadéc-9-ènedioïque est ainsi obtenu et le clivage de sa double liaison par voie chimique (ozonolyse) conduit à deux molécules d'acide azélaïque (Figure 1-27). Cette voie de synthèse présente l'avantage de ne produire aucun co-produit. En revanche, elle nécessite deux étapes de réaction : une étape biotechnologique et une étape chimique. De plus, la première étape de fermentation oxydative du groupement méthyle terminal est longue (110 à 180 heures) et seulement 45 à 67% de diacide oléique est obtenu.



**Figure 1-27 :** Oxydation de l'acide oléique en diacide suivie de la scission oxydative en acide azélaïque.

- Enfin, le même principe a été appliqué à d'autres substrats, provenant de matière première pétrochimique, tels que le nonane<sup>[58]</sup>. Les deux groupements méthyliques terminaux sont oxydés par la levure *Torulopsis Candida* No. 99 engendrant la formation de l'acide azélaïque (Figure 1-28). La concentration est de  $0,88 \text{ mg.mL}^{-1}$ , soit un rendement de 0,1%.

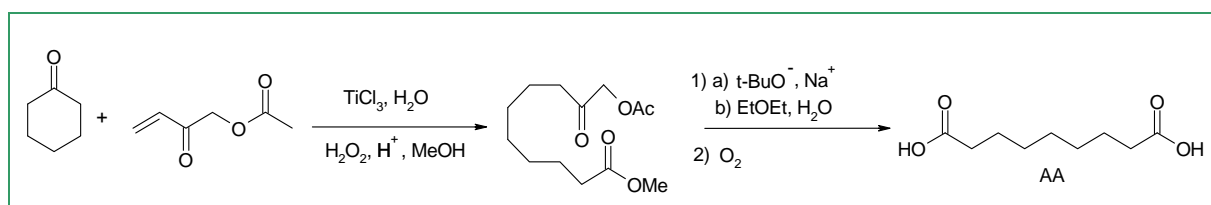


**Figure 1-28 :** Biotransformation du nonane en acide azélaïque.

### III.1.2. Les voies chimiques

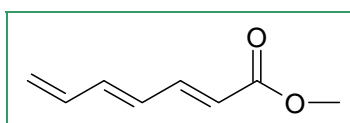
• D'autres méthodes de synthèse de l'acide azélaïque par voie chimique ont été décrites à partir de substrats plus atypiques.

Par exemple, la synthèse de l'acide azélaïque a été réalisée à partir de la cyclohexanone <sup>[59]</sup>, selon la réaction décrite sur la [Figure 1-29](#).



**Figure 1-29** : Synthèse de l'acide azélaïque à partir de la cyclohexanone <sup>[59]</sup>.

D'autres exemples originaux peuvent être recensés comme la synthèse de l'acide azélaïque à partir du hepta-2,4,6-triénoate de méthyle ([Figure 1-30](#)) <sup>[60]</sup>. Cependant, il s'agit de synthèses peu intéressantes d'un point de vue industriel du fait de la multiplicité des étapes ou de l'usage de substrats coûteux car peu courants.



**Figure 1-30** : Hepta-2,4,6-triénoate de méthyle.

• La principale voie chimique permettant de produire l'acide azélaïque est le clivage oxydatif d'acide gras insaturé (Oméga-9). Elle conduit également à la formation d'un monoacide spécifique de l'acide gras choisi. Les conditions opératoires utilisées pour le clivage de la double liaison seront répertoriées dans un paragraphe ultérieur (§III.3) car elles conduisent à la formation simultanée d'acide azélaïque et d'acide pélargonique dans le cas où l'acide oléique sert de réactif (matière première). Outre l'acide oléique (majoritairement présent dans l'huile de tournesol oléique), d'autres acides gras insaturés ont été utilisés dans le cadre de la scission oxydative ([Figure 1-31](#)).

- L'acide linoléique <sup>[61]</sup> : acide gras majoritairement présent dans l'huile de tournesol.
- L'acide ricinoléique <sup>[62]</sup> : acide gras majoritairement présent dans l'huile de ricin.
- L'acide vernolique : acide gras majoritairement présent dans l'huile de Vernonia. Cette huile est extraite des graines de *Vernonia galamensis*, une plante oléagineuse de la famille des *Asteraceae* qui pousse à l'état sauvage en Afrique tropicale <sup>[63, 64]</sup>.

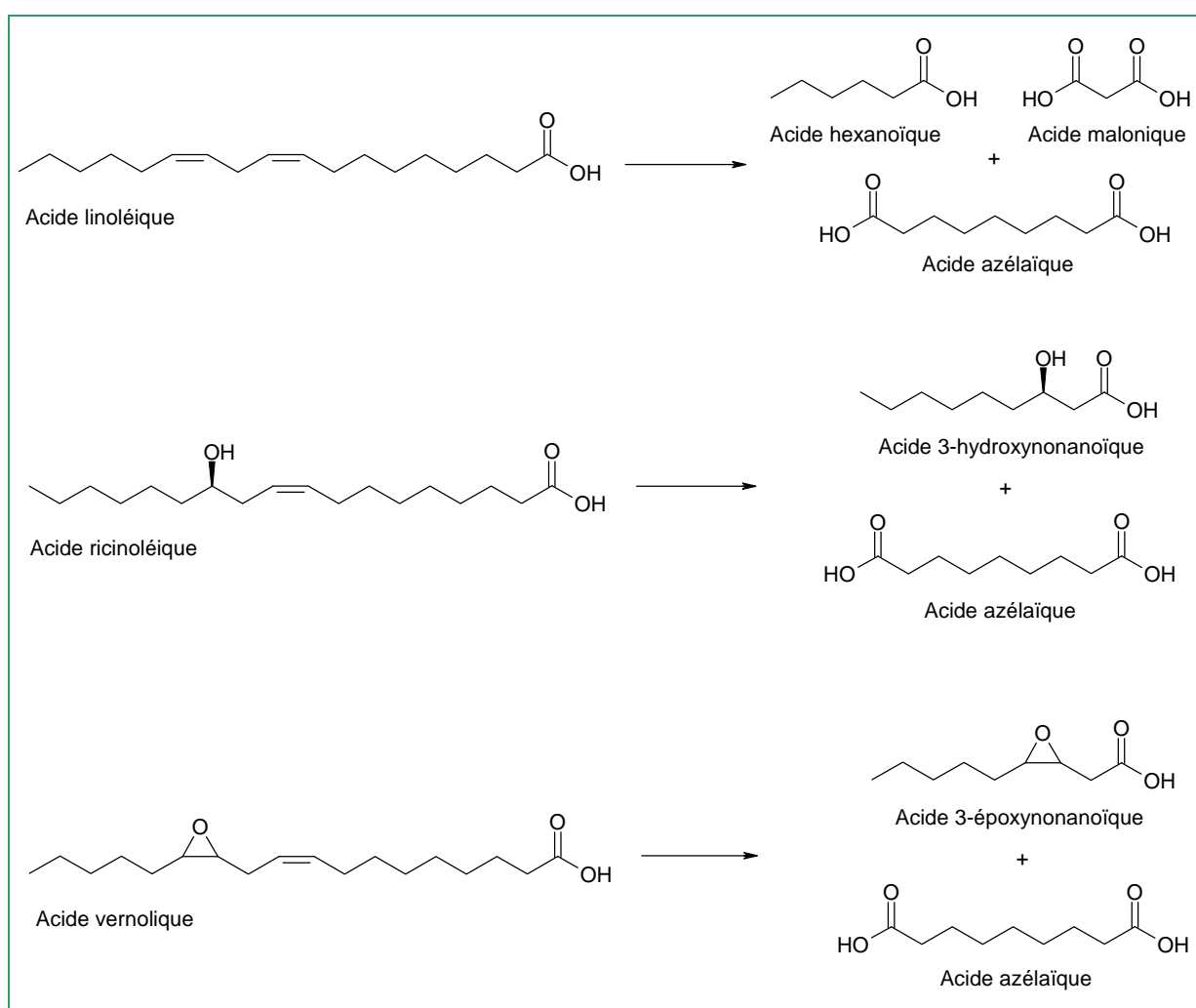


Figure 1-31 : Scission oxydative d'acides gras insaturés (Oméga-9).

De même, d'autres composés insaturés, moins fréquents tels que l'acide déc-9-énoïque, ont été clivés pour obtenir l'acide azélaïque <sup>[65]</sup>. Cependant, ces réactions ne présentent pas nécessairement un intérêt industriel.

## III.2. Les méthodes de synthèse de l'acide pélargonique

Plusieurs voies de synthèse de l'acide pélargonique ont été décrites dans la littérature à partir de substrats issus de la pétrochimie ou du végétal.

### III.2.1. Le clivage oxydatif d'alcènes ou d'alcynes terminaux

La scission oxydative de l' $\alpha$ -oléfine déc-1-ène conduit à la formation de l'acide pélargonique et de l'acide formique <sup>[66-68]</sup> (Figure 1-32). L'alcène utilisé comme substrat de réaction est issu de la pétrochimie : il est obtenu soit par oligomérisation de l'éthylène selon le procédé de Ziegler ou bien par craquage de cires pétrochimiques. Les conditions de clivage

utilisées sont identiques à celles qui seront décrites ultérieurement (§III.3) par la scission oxydative de l'acide oléique (conduisant à la formation à la fois des acides azélaïque et pélargonique).

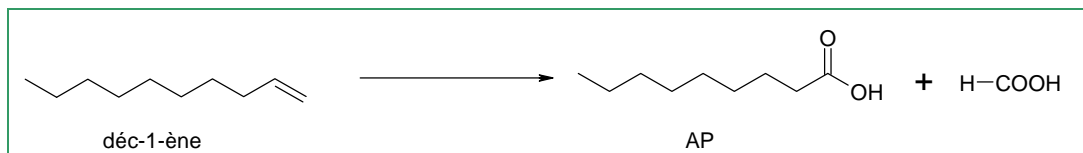


Figure 1-32 : Scission oxydative d'un alcène terminal.

Selon le même principe, la scission oxydative de la triple liaison d'un alcyne, le déc-1-yne permet également la formation de l'acide pélargonique [68]. Les conditions de clivage sont spécifiques et mettent en œuvre l'iodure de mésitylène dans l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (Figure 1-33). L'acide pélargonique est obtenu avec un rendement de 72% après 10 heures de réaction à température ambiante.

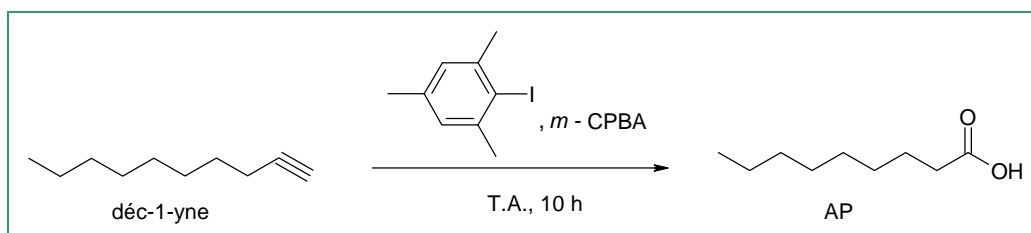


Figure 1-33 : Scission oxydative d'alcènes et d'alcynes terminaux.

A notre connaissance, aucun exemple de scission oxydative conduisant à l'acide pélargonique n'a été décrit à partir d'alcènes non terminaux autres que les acides gras d'origine végétale.

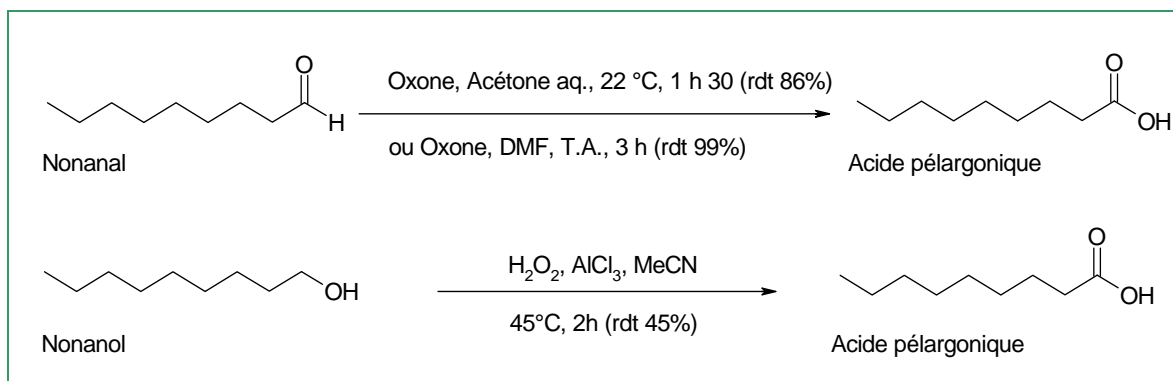
### III.2.2. L'oxydation d'alcools ou d'aldéhydes primaires

L'acide pélargonique peut être préparé par oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde primaire possédant une chaîne hydrocarbonée de neuf atomes de carbone.

Par exemple, l'oxydation du nonanal avec l'agent oxydant Oxone<sup>®</sup> (2KHSO<sub>5</sub>·HSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec KHSO<sub>5</sub> comme composé actif) a été décrite dans une solution aqueuse d'acétone [69] ou dans le diméthylformamide (DMF) [70]. Dans les deux cas, l'acide pélargonique est obtenu avec des rendements supérieurs à 85% (Figure 1-34).

De même, les méthodes conventionnelles d'oxydation d'alcools primaires (utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> associé au catalyseur AlCl<sub>3</sub>) appliquées au nonanol conduisent à l'acide pélargonique [71].



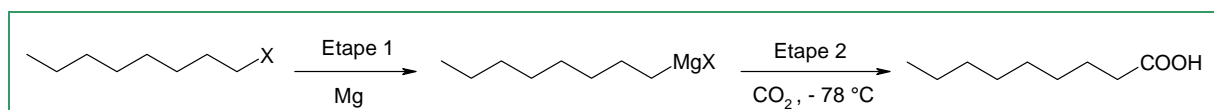


**Figure 1-34 :** Oxydation du nonanal et du nonanol en acide pélargonique.

Cette voie a peu de chance d'utiliser des matières premières biosourcées, pour des questions de disponibilité.

### III.2.3. L'addition nucléophile d'un organomagnésien

Une autre méthode de synthèse de l'acide pélargonique a été décrite dans la littérature à partir d'halogénure d'octyle <sup>[72]</sup>. Ce composé, transformé dans un premier temps en organomagnésien, réagit à son tour avec le dioxyde de carbone à basse température (-78 °C) pour donner l'acide pélargonique (Figure 1-35).



**Figure 1-35 :** Synthèse de l'acide pélargonique à partir d'un organomagnésien.

Les halogénures d'alkyle appartiennent à la famille des hydrocarbures halogénés. Ils sont obtenus par substitution radicalaire d'un hydrogène d'un alcane (ou hydrocarbure) par un halogène. Cependant, cette voie n'utilise pas de matières premières biosourcées et serait difficilement transposable à grande échelle.

### III.3. Les méthodes de synthèse simultanée des acides azélaïque et pélargonique par scission oxydative d'alcènes (en particulier de l'acide oléique)

Il existe une voie de synthèse qui permet d'obtenir simultanément l'acide azélaïque et l'acide pélargonique en quantités stœchiométriques. Il s'agit de la scission oxydative de l'acide oléique. Cette synthèse présente l'avantage de pouvoir valoriser les deux produits obtenus après séparation et purification.

De nombreux agents d'oxydation <sup>[73]</sup> sont proposés dans la littérature pour le clivage oxydatif de la double liaison des acides gras insaturés, et notamment de l'acide oléique :

- l'ozone,
- l'acide chromique,
- le permanganate de potassium,
- l'acide nitrique,
- l'hypochlorite de sodium,
- le tétroxyde d'osmium,
- le tétroxyde de ruthénium,
- le périodate de sodium,
- l'oxygène,
- et l'eau oxygénée.

Les différentes voies d'oxydation sont décrites à partir de l'acide oléique ou de son ester méthylique (Figure 1-36). Selon les conditions expérimentales, elles conduisent à la formation d'intermédiaires réactionnels variés qui ont été observés et isolés <sup>[74]</sup>.

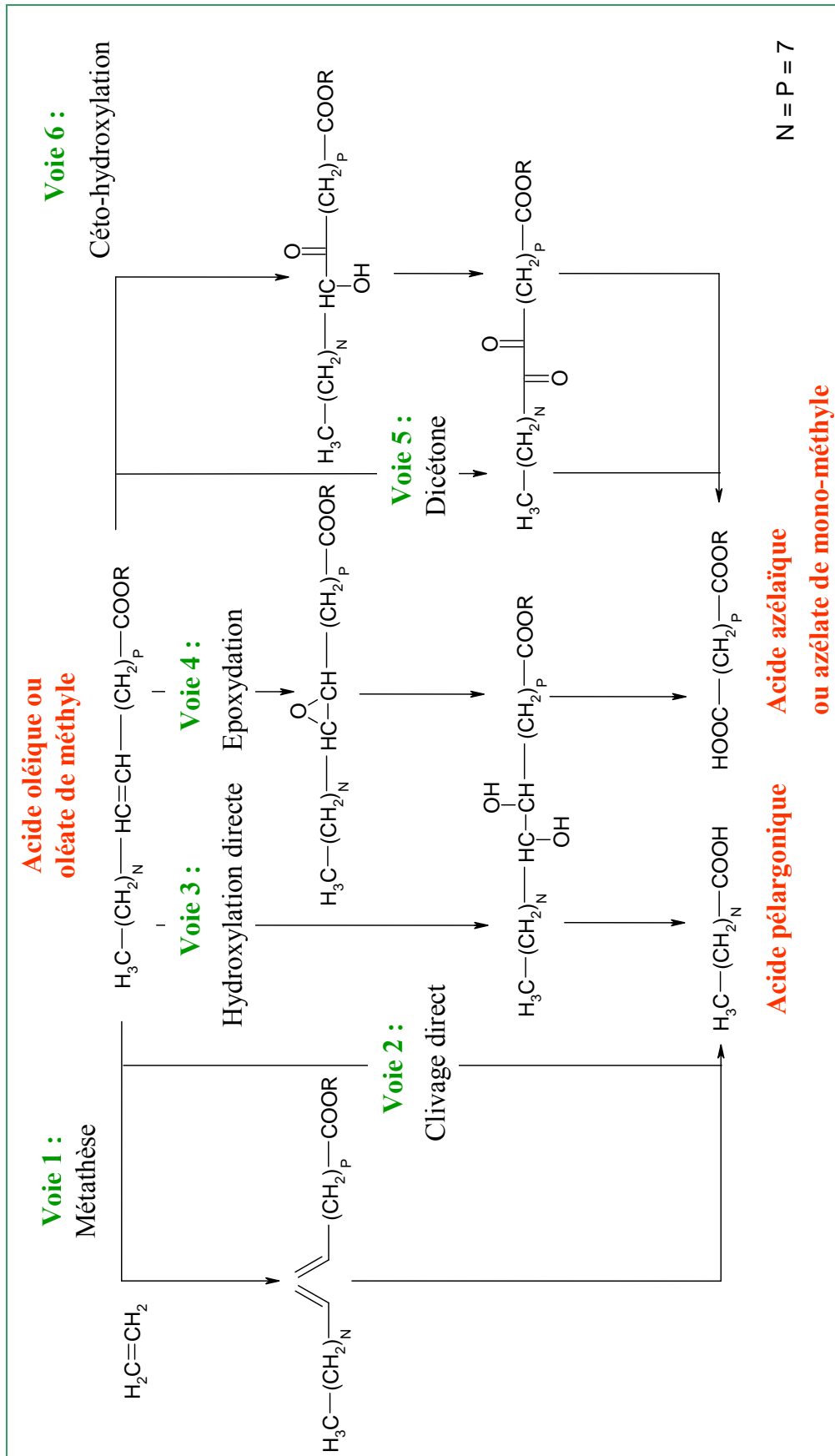


Figure 1-36 : Le clivage oxydatif de l'acide oléique ou de son ester méthylique.

La voie la plus originale est la transformation par métathèse de l'acide oléique avec l'éthylène [75, 76], suivie de la scission oxydative des doubles liaisons terminales des intermédiaires de synthèse : l'acide déc-9-énoïque et le déc-1-ène (voie 1).

La seconde voie est la scission oxydative directe.

Cependant, la plupart des travaux de la littérature décrivent la scission oxydative de l'acide oléique, soit *via* la formation d'un intermédiaire diol (obtenu soit directement (voie 3), ou à partir d'un intermédiaire époxyde (voie 4)), ou bien *via* un intermédiaire dicétone (obtenu soit directement (voie 5) ou à partir d'un intermédiaire cétol (voie 6)). Sans une analyse détaillée du mécanisme, il est quasi impossible de prédire la voie empruntée avec un système oxydant spécifique.

C'est pourquoi, nous avons décidé de présenter ci-après, toutes les méthodes d'oxydation conventionnelles de l'acide oléique utilisées dans les procédés industriels ou à l'échelle du laboratoire, dans des milieux homogènes ou hétérogènes. Nous terminerons cette présentation en décrivant plus particulièrement les systèmes oxydants considérés verts et leur utilisation dans des milieux organisés.

### III.3.1. Les systèmes oxydants conventionnels

Les systèmes oxydants les plus anciens ont été découverts à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et ont connu leur apogée avec un développement massif au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle. La plupart d'entre eux sont connus comme étant des oxydants dangereux et polluants. De plus, ils génèrent un nombre considérable de déchets toxiques, comme des sels métalliques pour les oxydations menées avec des dérivés de Cr(VI) ou Mn(VII) ou des oxydes d'azotes pour les réactions avec HNO<sub>3</sub>.

#### III.3.1.1. Acide nitrique

Un des agents oxydants permettant la scission de l'acide oléique est l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) [77].

Sans catalyseur, l'acide oléique peut être clivé avec une solution d'acide nitrique diluée (18%) à haute température (175 °C) pendant 1 heure [78]. Un taux de conversion de seulement 68% est obtenu. De plus, la sélectivité de la réaction n'est pas satisfaisante car l'acide azélaïque est dégradé par suroxydation. On observe alors la formation de monoacides et diacides de chaînes inférieures à celles attendues.

L'acide nitrique peut être couplé à un co-oxydant ou à un catalyseur comme le vanadate d'ammonium ou le dioxyde de manganèse. A titre d'exemple, la scission oxydative

de l'acide oléique est améliorée en utilisant 10 équivalents d'acide nitrique concentré et une quantité catalytique de vanadate d'ammonium <sup>[79]</sup>. Après 48 heures de réaction à 30 °C, les rendements en produits isolés sont médiocres et varient en moyenne entre 46 et 52% pour l'acide azélaïque et entre 20 et 57% pour l'acide pélargonique. En revanche, la même réaction de l'acide oléique avec l'acide nitrique concentré réalisée en présence de dioxyde de manganèse (*ratio* molaire 1/3,4/0,1) à 80 °C pendant 4 heures <sup>[80]</sup> conduit seulement à la formation de 25% d'acides dibasiques (principalement les acides azélaïque et subérique).

Ces procédés sont considérés comme polluants car la formation d'oxydes d'azote est inévitable. De nos jours, l'acide nitrique n'est plus utilisé industriellement en tant qu'oxydant de la réaction de scission oxydative de l'acide oléique.

### III.3.1.2. Acide chromique

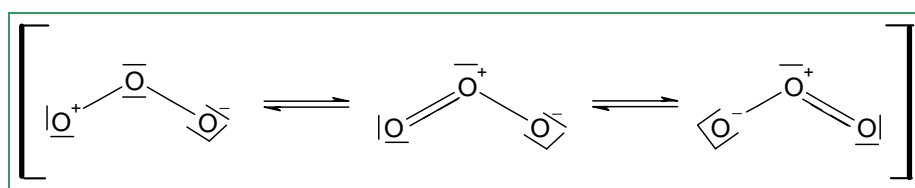
A la fin des années 1940 et début des années 1950, l'acide chromique <sup>[15]</sup> (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) a été utilisé par la société Emery Industries (filiale de BASF) en présence d'acide sulfurique pour oxyder l'acide oléique à l'échelle industrielle <sup>[81, 82]</sup>. Ce procédé était relativement coûteux car les solutions d'acide chromique usées étaient réoxydées par des cellules électrolytiques, nécessitant une forte consommation d'énergie.

De plus, les produits attendus n'étaient obtenus qu'avec de faibles rendements (< 40% pour les deux acides). Des produits secondaires de plus bas poids moléculaires, issus de la dégradation des diacides pendant l'oxydation, étaient observés.

Cet oxydant puissant, très toxique et corrosif, a ensuite été abandonné pour des raisons de sécurité et remplacé par l'ozone.

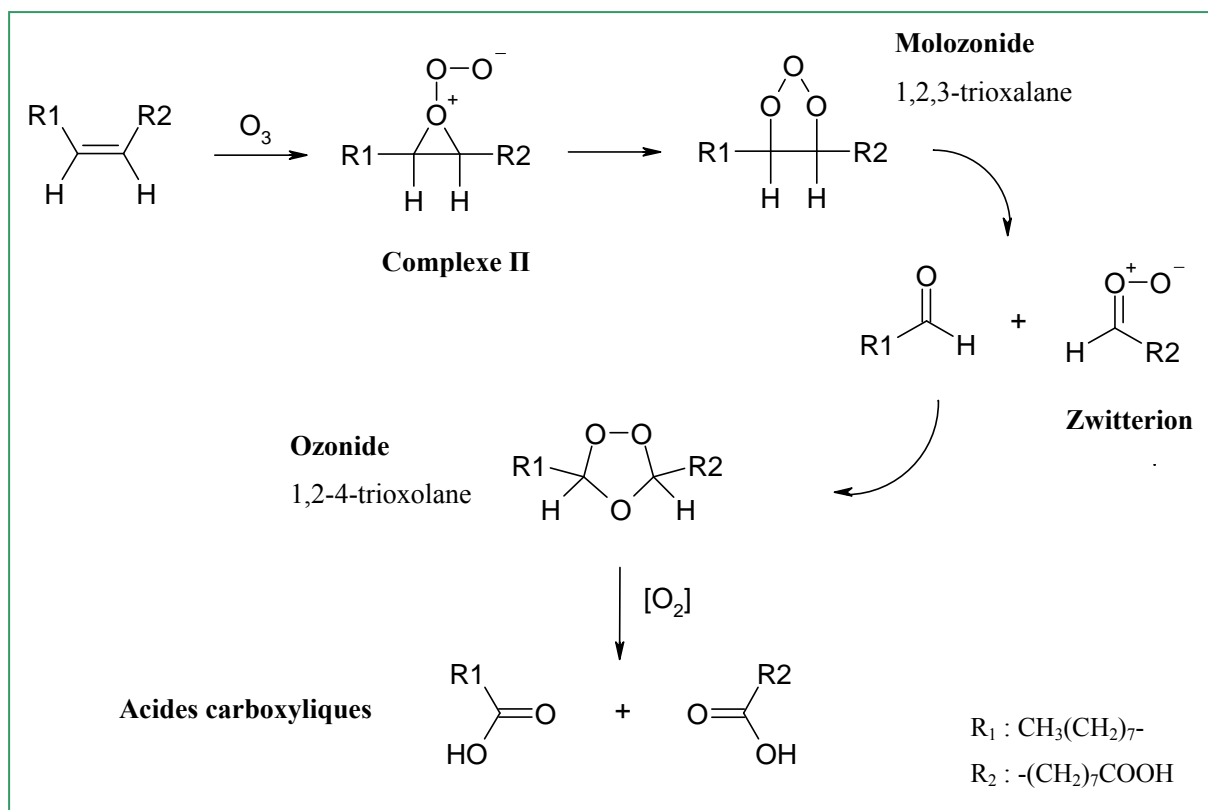
### III.3.1.3. Ozonolyse : le procédé industriel actuel

A l'heure actuelle, la seule méthode de scission oxydative de l'acide oléique à l'échelle industrielle est l'ozonolyse <sup>[83-85]</sup>. Depuis les années 1950, elle est réalisée par la société Emery Industries. Plus de 50 000 tonnes d'acide azélaïque sont ainsi produites par an. L'ozone O<sub>3</sub> est un oxydant gazeux puissant, que l'on représente selon trois formes mésomères selon la [Figure 1-37](#) :



**Figure 1-37** : Les formes mésomères de l'ozone.

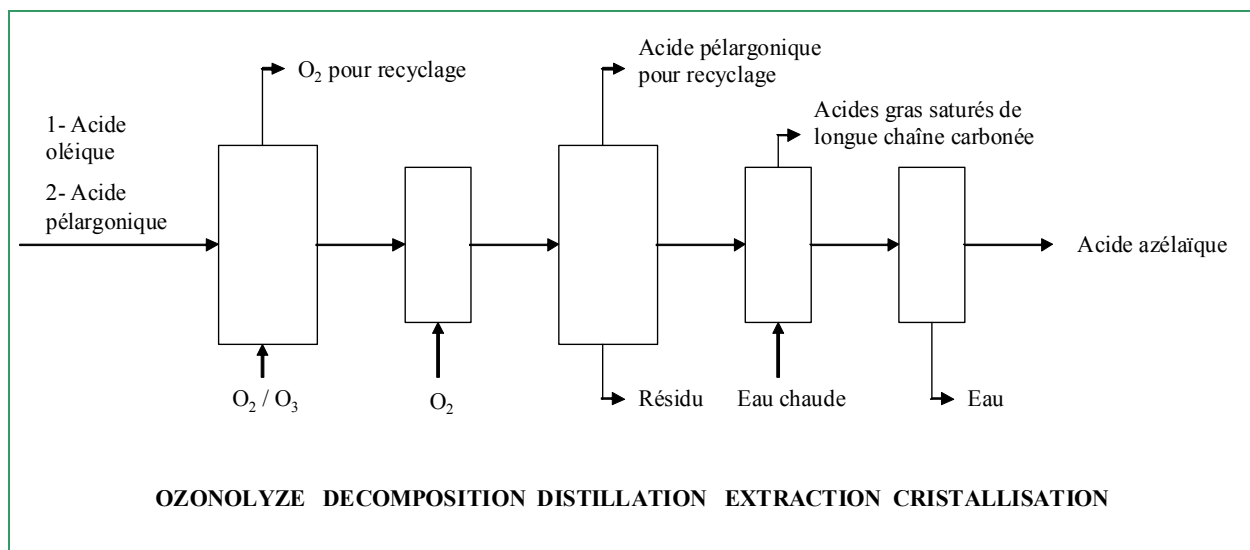
Le mécanisme de la réaction d'ozonolyse, bien connu et proposé par Johnson et coll.<sup>[15]</sup>, est représenté sur la **Figure 1-38**. La première étape conduit à formation d'un complexe  $\pi$  instable. Ce complexe est supposé se réarranger pour former un 1,2,3-trioxolane (ou molozonide), lui-même instable. Un mélange d'aldéhyde et de zwitterion est alors obtenu. Par recombinaison de ces intermédiaires, l'ozonide final ou 1,2,4-trioxolane est formé. La deuxième étape met en jeu la décomposition et l'oxydation de l'ozonide avec l'oxygène.



**Figure 1-38** : Mécanisme général de l'ozonolyse d'alcènes.

Dans le cadre du procédé industriel de scission oxydative d'acide oléique, ce dernier est introduit avec l'acide pélargonique dans un ozoneur à contre-courant d'un flux d'oxygène gazeux contenant 1 ou 2% d'ozone (**Figure 1-39**). L'acide pélargonique sert de solvant ou de diluant pour ralentir la réaction ou faciliter les étapes de séparation et de purification. Comme la réaction est exothermique, l'ozoneur est refroidi et est généralement maintenu entre 20 °C et 40 °C. Le milieu réactionnel est ensuite introduit dans un deuxième réacteur maintenu à environ 70 °C – 100 °C dans lequel l'oxygène gazeux est injecté pour permettre la décomposition et l'oxydation rapide de l'ozonide. Le temps de résidence total est d'environ 10 minutes. A ce stade, le milieu réactionnel contient des acides pélargonique, azélaïque, palmitique et stéarique ainsi que d'autres molécules de plus hauts poids moléculaires (dimères se formant au cours de l'oxydation). Les produits de réaction sont ensuite introduits dans un

appareil de distillation où l'acide pélargonique et autres composés les plus volatils sont soutirés en tête de colonne, tandis que les molécules lourdes sont éliminées en pied de colonne. Le soutirage du milieu contient majoritairement l'acide azélaïque mais aussi, en plus faible quantité, des monoacides tels que l'acide palmitique ou stéarique. Le milieu soutiré est ensuite lavé à l'eau chaude, ce qui permet de séparer l'acide azélaïque des acides insolubles dans l'eau (acide palmitique ou stéarique). L'eau est enfin éliminée par évaporation ou par cristallisation.



**Figure 1-39** : Procédé d'ozonolyse d'acide oléique <sup>[15]</sup>.

Le rendement total en acide azélaïque dans le premier brevet de Goebel <sup>[83]</sup> était de 78% et n'a jamais dépassé les 80% jusqu'à aujourd'hui <sup>[86]</sup>. Afin d'améliorer l'étape de décomposition de l'ozonide, des catalyseurs homogènes ou hétérogènes ont été ajoutés comme l'acide nitrique <sup>[87]</sup>, l'oxyde de vanadium <sup>[88]</sup> ou des zéolithes <sup>[89]</sup>.

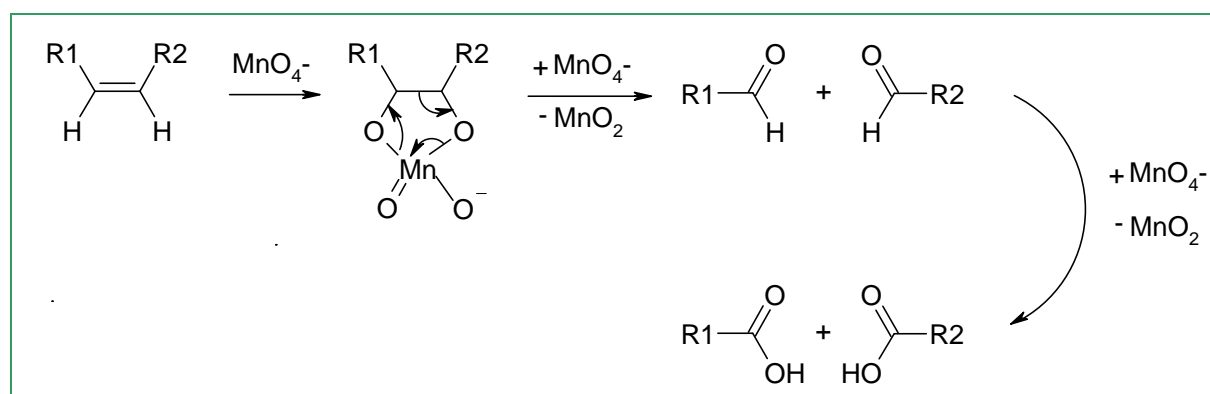
L'utilisation de l'ozone comme oxydant présente plusieurs avantages, à savoir une grande réactivité, une très bonne sélectivité et peu de formation de sous-produits. Cependant, il s'agit d'un procédé à risque qui demande un équipement de haute technologie, impliquant des difficultés techniques à grande échelle (certains intermédiaires ozonides sont explosifs <sup>[90]</sup>). Les coûts d'installation et de production sont prohibitifs <sup>[91]</sup> : 17 000\$ par kg d'ozone et par heure de capacité de fonctionnement. Concernant les impacts environnementaux, le bilan n'est guère meilleur. Une dilution de l'ozone dans l'ozoneur est nécessaire (1-2%), entraînant une augmentation du volume de gaz. De surcroît, ce procédé est énergivore puisqu'il demande une forte consommation d'énergie (17,7 kW/h/kg d'O<sub>3</sub> produit à partir de l'air). L'ozonolyse est par conséquent considéré comme un procédé peu respectueux de l'environnement <sup>[92]</sup>.

Enfin, l'ozone est extrêmement nocif pour l'Homme. Ses organes les plus sensibles sont les poumons, les reins, le cerveau et les yeux.

En tenant compte de ces considérations, il nous paraît primordial de substituer l'ozonolyse par d'autres systèmes oxydants comme l'oxygène ou l'eau oxygénée, moins nocifs et moins écotoxiques.

### III.3.1.4. Permanganate de potassium

L'oxydation de l'acide oléique par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est une méthode efficace pour préparer l'acide azélaïque (Figure 1-40). Généralement une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration comprise entre 10% et 25% permet aussi bien l'hydroxylation que le clivage de l'acide oléique <sup>[15, 93-95]</sup>.



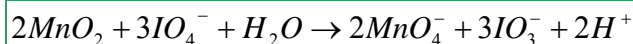
**Figure 1-40** : Hypothèses de mécanisme avec le permanganate de potassium <sup>[95]</sup>.

L'oxydation de l'oléate de sodium en présence d'une quantité stœchiométrique de permanganate de potassium à température ambiante pendant 1 heure conduit à la formation des acides azélaïque et pèlargonique avec des rendements respectivement de 78% et de 74% <sup>[96]</sup>. La solubilité du sel alcalin dans l'eau contribue à la mise en contact entre l'oxydant et le réactif ce qui améliore les rendements en comparaison de ceux obtenus lors de l'oxydation de l'acide oléique.

Dans la plupart des cas, le permanganate est couplé à un co-oxydant homogène, tel que le réactif de Lemieux-Von d'ions périodates ( $\text{IO}_4^-$ ). En effet, ces ions ont la capacité de régénérer *in-situ* le permanganate selon des réactions d'oxydo-réduction (Equation 1-1). Pour cela, l'acide oléique pur est mélangé à 20 °C pendant 20 heures avec une solution légèrement alcaline d'ions périodates ( $\text{NaIO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  : *ratio* molaire 8/3) contenant 0,15 équivalent molaire de permanganate de potassium <sup>[97]</sup>. Les acides azélaïque et pèlargonique sont obtenus avec des rendements proches de 100%.



Equation 1-1 :



Bien que les rendements soient très satisfaisants, l'utilisation du permanganate en tant qu'oxydant présente l'inconvénient de générer de grandes quantités d'effluents polluants. Le système homogène ne peut être recyclé et nécessite une grande quantité d'oxydant, un pH spécifique et dans certains cas un catalyseur de transfert de phase<sup>[98-100]</sup>.

### III.3.1.5. Tétroxyde d'osmium comme agent catalytique oxydant

L'oxydant tétroxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) associé à un co-oxydant homogène permet aussi la scission oxydative de l'acide oléique ou de son ester.

Par exemple, l'oxone<sup>®</sup> ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{HSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  avec  $\text{KHSO}_5$  comme composé actif) a été associé en tant que co-oxydant au tétroxyde d'osmium pour le clivage de la double liaison de l'oléate de méthyle<sup>[15, 73, 101, 102]</sup>. L'oléate de méthyle, l'oxone et le tétroxyde d'osmium sont introduits respectivement avec le *ratio* molaire 1/4/0,01 dans le DMF pendant 3 heures à température ambiante<sup>[102]</sup>. A l'issue de cette réaction, les produits sont isolés avec de bons rendements : l'acide azélaïque à 93% et l'acide pélargonique à 80%. Le mécanisme proposé par Borhan et coll. est représenté sur la Figure 1-41.

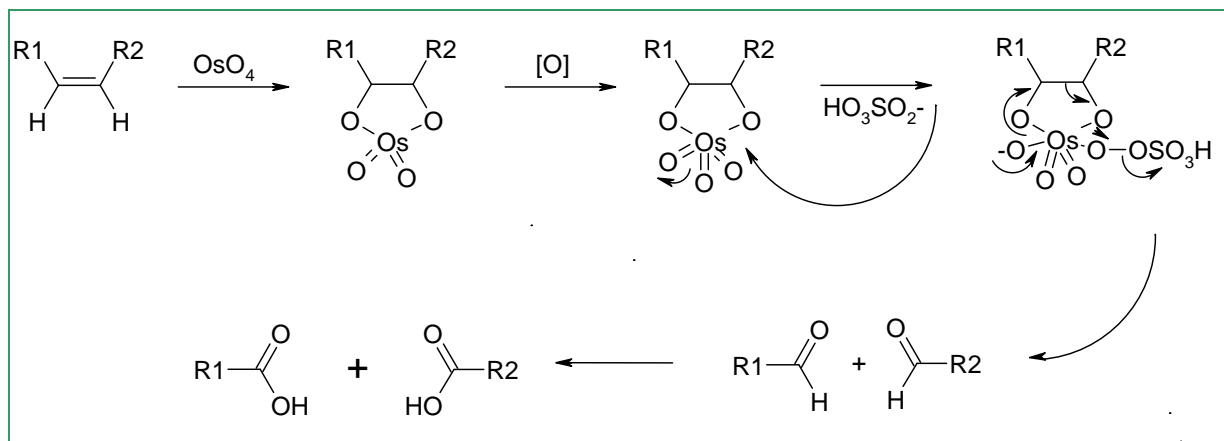


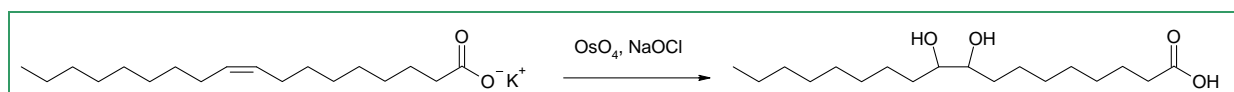
Figure 1-41 : Hypothèse de mécanisme avec le tétroxyde d'osmium et en présence d'oxone<sup>[101]</sup>.

Le tétroxyde d'osmium est un oxydant puissant et extrêmement toxique qui doit être manipulé avec d'importantes précautions, même en très faible quantité. Sa solubilité dans l'eau ne permet pas de le récupérer facilement en fin de réaction.

Enfin, le tétroxyde d'osmium a été associé à deux autres agents d'oxydation : le périodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ) ou l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) pour hydroxyler dans les deux cas l'oléate de potassium et non pour réaliser sa scission oxydative.

Dans le cas de l'utilisation du réactif de Lemieux-Johnson ( $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ ), le rendement d'hydroxylation de l'oléate de potassium est de 95% <sup>[103]</sup>. En revanche, ce réactif a permis le clivage de la double liaison de substrats cycliques (cyclohexène, cyclopentène, dodécène) dans le dioxane <sup>[104]</sup>.

Quant au mélange hypochlorite de sodium/ $\text{OsO}_4$ , il a permis de transformer l'oléate de potassium en composé dihydroxylé érythro avec 95% de rendement alors qu'aucun des acides issus de la scission oxydative n'est formé (Figure 1-42). Ce même mélange d'agents oxydants a conduit minoritairement à la scission oxydative de la double liaison du undécyl-10-énate de sodium par suroxydation de l'acide 10,11-dihydroxyundécanoïque obtenu avec un rendement de 55% <sup>[103]</sup>, mais n'a jamais été testé sur l'acide oléique.



**Figure 1-42** : Dihydroxylation de l'oléate de potassium en présence d' $\text{OsO}_4/\text{NaOCl}$ .

L'hypochlorite de sodium a également été utilisé en présence de catalyseur métallique (Mn, Ru) pour convertir des oléfines (oléate de potassium ou de sodium) en époxydes <sup>[105]</sup>, diols <sup>[103]</sup> et acides carboxyliques <sup>[103]</sup>. Dans le cas de la conversion de l'oléate de potassium, le rendement en acides obtenus est de 94%.

Par ailleurs, un système composé de tétroxyde d'osmium et de peracides ( $\text{R-CO}_3\text{H}$ ) a été testé pour la dihydroxylation de l'acide oléique, puis appliqué au clivage oxydatif <sup>[74]</sup>. Des rendements respectifs en acides azélaïque et pèlargonique de 44% et de 39% ont été obtenus après conversion totale de l'oléate de potassium avec 1% molaire de tétroxyde de sodium et 6 équivalents molaires d'acide performique pendant 5 heures à 85 °C. Notons que l'acide performique a été fraîchement préparé à partir de l'eau oxygénée (30%) et de l'acide formique.

### III.3.1.6. Tétroxyde de ruthénium comme agent catalytique oxydant

Depuis 1981, le réactif de Sharpless  $\text{RuO}_4/\text{NaIO}_4$  est un système oxydant bien connu pour générer le clivage de l'acide oléique <sup>[66, 106-108]</sup>. Il met en jeu le couple oxydant  $\text{NaIO}_4/\text{RuO}_4$  dans un mélange de trois solvants (eau/acétonitrile/tétrachlorure de carbone de rapport volumique 3/2/2). Dans ces conditions, la scission oxydative a lieu en 4 heures et 30 minutes en présence de 4,1 équivalents de  $\text{NaIO}_4$  et de 2,2% molaire de  $\text{RuCl}_3$  par rapport à l'acide oléique. La conversion de l'acide oléique est totale avec un rendement satisfaisant de

70% en acide azélaïque. L'étude de la substitution de  $\text{CCl}_4$ , solvant toxique et cancérigène, a été réalisée pour cette réaction. L'acétate d'éthyle, le cyclohexane ou l'acétone ont été testés comme solvants de substitution. L'acétate d'éthyle donne les meilleurs résultats avec un rendement en acide azélaïque de 73% après 2 heures de réaction.

Le mécanisme proposé par Oget et coll. est illustré par la Figure 1-43 <sup>[67]</sup>.

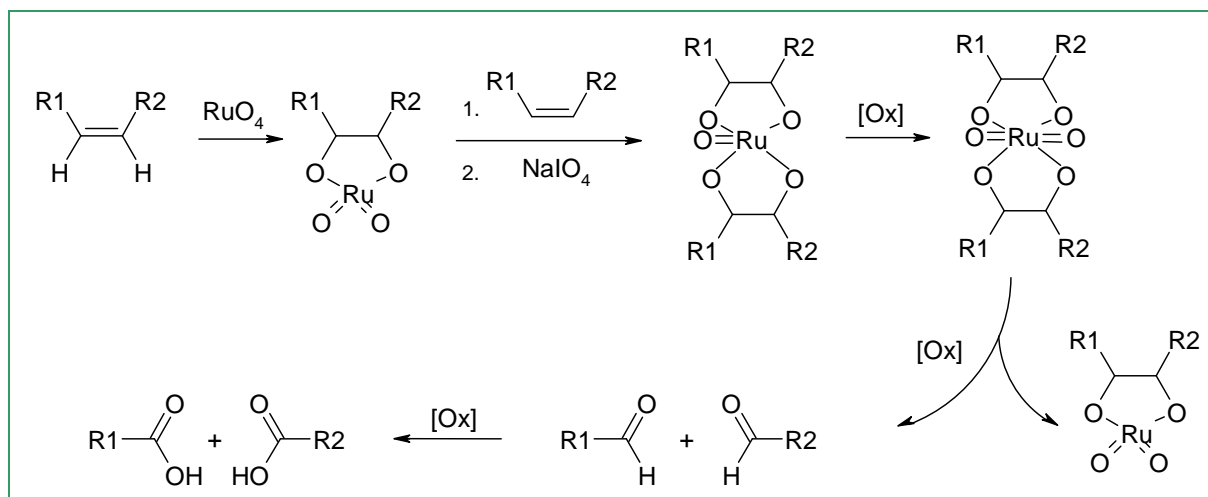


Figure 1-43 : Hypothèse de mécanisme avec le système oxydant  $\text{NaIO}_4/\text{RuO}_4$  <sup>[67]</sup>.

Pendant la réaction, le tétraoxyde de ruthénium est régénéré *in-situ* grâce aux périodates. En parallèle, une régénération électrochimique des ions périodates peut être mise en place car les déchets à base d'iode sont polluants.

La scission oxydative de l'oléate de potassium a été également réalisée avec l'hypochlorite de sodium en tant qu'oxydant et le tétraoxyde de ruthénium en tant que co-oxydant. Le tétraoxyde de ruthénium est produit *in-situ* par le système  $\text{RuO}_2/\text{Oléate}/\text{NaOCl}/\text{NaOH}$  de rapport molaire 1/35/800/183. Les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec un rendement de 94% en une heure à  $20^\circ\text{C}$  <sup>[103]</sup>. Le rôle de  $\text{RuO}_4$  est d'accélérer la décomposition de l'hypochlorite ( $\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) et de faciliter la réaction de scission oxydative. En fin de réaction, le milieu est filtré sur célite pour récupérer le solide  $\text{RuO}_2$  en suspension. Cette méthode de synthèse est intéressante dans la mesure où elle se déroule en milieu hétérogène, ce qui permet de recycler le co-oxydant (idéalement sans perte d'activité). Il est important de souligner que dans l'ensemble des synthèses décrites, le tétraoxyde de ruthénium doit être manipulé avec précaution car il est toxique, volatil et facilement inflammable.

### III.3.1.7. Métathèse

L'oxydation de l'acide oléique *via* la métathèse ne permet pas la scission oxydative directe de l'acide oléique <sup>[76]</sup>. En présence de catalyseur à base de ruthénium, la métathèse de l'acide oléique et de l'éthylène conduit en 3 heures à une  $\alpha$ -oléfine (déc-1-ène) et à un acide  $\omega$ -insaturé (acide déc-9-énoïque) avec des rendements respectifs de 58% et de 57% (Figure 1-44).

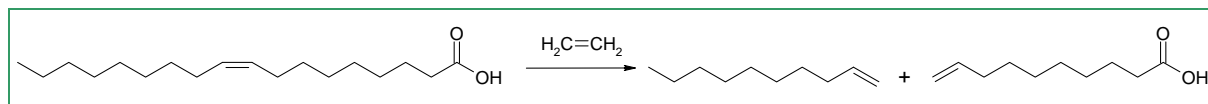


Figure 1-44 : Métathèse de l'acide oléique avec l'éthylène.

Une seconde étape est nécessaire pour obtenir les produits attendus. Le clivage oxydatif de la double liaison terminale de ces intermédiaires par différents systèmes oxydants (RuO<sub>4</sub>/NaIO<sub>4</sub> ou OsO<sub>4</sub>/Oxone<sup>®</sup>) conduit aux acides azélaïque et pèlargonique.

\* \* \*

En conclusion, la majorité des systèmes oxydants conventionnels sont efficaces pour oxyder l'acide oléique jusqu'à la scission de la double liaison. Cependant, ils sont peu respectueux de l'environnement : oxydation toxiques et dangereuses, utilisation de quantité importante d'oxydant, formation de produits secondaires, production d'effluents aqueux toxiques, multiplicité des étapes.

### III.3.2. Les systèmes oxydants « verts »

Dans un contexte de chimie durable, des systèmes oxydants alternatifs se sont développés en utilisant des conditions douces et propres afin de diminuer les impacts environnementaux. Au cours des dernières décennies, de nouveaux milieux plus écologiques sont apparus pour remplacer les systèmes oxydants conventionnels peu respectueux de l'environnement : l'oxygène et l'eau oxygénée.

#### III.3.2.1. L'oxygène

L'oxygène O<sub>2</sub> est l'agent oxydant idéal puisqu'il contient 100% d'oxygène « actif » (correspondant au pourcentage en oxygène dans l'agent oxydant). Cependant, on trouve peu de réactions où tous les atomes d'oxygène peuvent être transférés vers le substrat. Dans la plupart des réactions d'oxydation avec O<sub>2</sub>, un seul atome d'oxygène est transféré au substrat

avec formation d'un équivalent d' $H_2O$ . Tout se passe comme si le pourcentage en oxygène actif était de 50%.

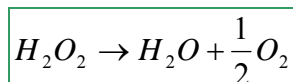
La scission oxydative de l'acide oléique avec l'oxygène comme oxydant a déjà été étudiée en présence de vanadium (V) <sup>[109]</sup>, de porphyrines métalliques <sup>[110]</sup>, de naphthénate de cobalt <sup>[111]</sup>, d'oléate de cobalt <sup>[112]</sup> ou d'acétate de cobalt <sup>[113]</sup>. Cette réaction requiert des conditions de température et de pression élevées ( $T > 100\text{ °C}$  et  $P > 4\text{ bars}$ ) car il est très difficile d'activer l'oxygène. Par exemple, si la réaction d'oxydation de l'acide oléique a lieu en présence d'acétate de cobalt à une pression comprise entre 30 et 40 bars et à une température comprise entre  $120\text{ °C}$  et  $130\text{ °C}$ , le taux de conversion de l'acide oléique n'est que de 77% au bout de 4 heures <sup>[113]</sup> et le rendement en acide azélaïque ne dépasse pas 15%.

L'oxydation de l'acide oléique en présence d'oxygène et en milieu  $CO_2$  supercritique ( $P > 74\text{ bars}$  et  $T > 31\text{ °C}$ ) a également été étudiée <sup>[114]</sup>. La réaction est accélérée lorsqu'on ajoute des catalyseurs hétérogènes de structure mésoporeuse de type MCM-41 à base de métaux de transition (chrome, cobalt ou manganèse). Dans ces conditions, l'acide oléique est décomposé en mono- et diacides en 8 heures : les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec des rendements respectifs de 23% et 22%. De plus, les catalyseurs peuvent être recyclés deux fois avec une perte d'activité catalytique minimale.

### III.3.2.2. L'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  en solution aqueuse, plus communément appelé eau oxygénée, s'avère être également un agent oxydant performant. Le clivage direct de l'acide oléique avec l'eau oxygénée comme oxydant a été largement étudié. L'eau oxygénée présente les intérêts <sup>[115, 116]</sup> d'être non toxique, disponible (forte production annuelle de  $2,2 \cdot 10^6$  tonnes dans le monde), peu coûteuse ( $< 0,7\text{ US dollar/kg}$  pour 100%  $H_2O_2$ ), de posséder une « efficacité atomique » de 47% et de ne générer en théorie que de l'eau comme co-produit <sup>[115, 116]</sup>. Le peroxyde d'hydrogène est susceptible de se décomposer en  $H_2O$  et  $O_2$  par la réaction suivante (Equation 1-2).

**Equation 1-2 :**



Cette réaction est lente à température ambiante et dans l'obscurité, mais peut être accélérée par élévation de la température et par la présence de catalyseurs inorganiques (Pt, KI,  $MnO_2$ ) ou biologiques (enzymes catalases et peroxydases). La libération d'une demi-mole d' $O_2$  par mole d' $H_2O_2$  est une réaction très exothermique ( $\Delta H^\circ = -100,4\text{ KJ.mol}^{-1}$ ) <sup>[115]</sup>. C'est

une des raisons pour laquelle l'eau oxygénée est considérée comme un réactif dangereux. C'est pourquoi, la concentration d'eau oxygénée dans la plupart des réactions d'oxydation est inférieure à 60% car l'utilisation, le stockage et le transport à plus haute concentration posent de sérieux problèmes de sécurité. En effet, les solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène constituent des mélanges explosifs avec des matières organiques (huiles, graisse, kérosène...).

En 1985, Venturello et coll. proposent, pour la première fois, la scission oxydative des diols ou des oléfines pour synthétiser des acides carboxyliques avec l'eau oxygénée comme oxydant<sup>[117, 118]</sup>. Ce réactif d'oxydation est en général associé à des catalyseurs ou co-oxydants, homogènes ou hétérogènes, avec des métaux de transition à valence élevée essentiellement à base de molybdène, de tungstène, de rhénium pour l'époxydation, la dihydroxylation, ou la scission oxydative de l'acide oléique.

- Les catalyseurs ou co-oxydants hétérogènes

Ces agents chimiques sont d'autant plus conformes aux principes de la chimie verte qu'ils peuvent être récupérés en fin de réaction par filtration pour être recyclés.

L'eau oxygénée en présence de tantale, sous forme métallique (Ta) ou oxyde (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>[49]</sup>, a permis de synthétiser les acides azélaïque et pélargonique avec des rendements respectifs de 35% et 65% avec le tantale et de 21% et 44% avec l'oxyde de tantale. Dans les deux cas, le système biphasique formé de *tert*-butanol et d'eau oxygénée (30%) en présence de 8% massique de catalyseur a conduit à la conversion de 96% d'acide oléique après une réaction à 130 °C pendant 4 heures.

Le molybdène a également été testé en tant que co-oxydant sous la forme d'un peroxy-complexe : MoO(O<sub>2</sub>)[C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sup>[119]</sup>. Après 5 heures de réaction de l'acide oléique en présence de 1% molaire de catalyseur et avec un ajout goutte à goutte régulier de l'eau oxygénée, le rendement total des produits attendus est élevé (82%). Malheureusement, aucune expérience avec le co-oxydant recyclé n'a été testée.

- Les catalyseurs ou co-oxydants homogènes

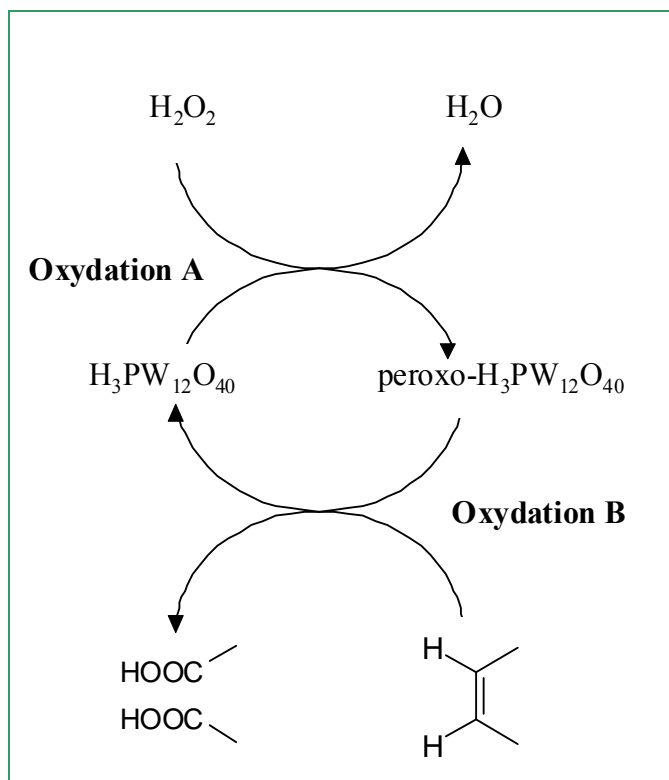
L'acide formique CH<sub>3</sub>COOH a été associé à l'eau oxygénée pour former *in-situ* un peracide (acide performique), permettant la dihydroxylation de l'acide oléique à 40 °C pendant 8 heures [120]. Le clivage oxydatif du diol est ensuite réalisé à température ambiante pendant 8 heures avec une solution de javel, et conduit, après une étape de méthylation, à l'azélate et au pélargonate de méthyle avec des rendements respectifs de 40% et 89%.

En ce qui concerne les métaux de transition, l'oxyde de rhénium ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) a été associé à l'eau oxygénée pour le clivage ou la dihydroxylation de l'acide oléique <sup>[121]</sup>. La réaction a été réalisée à 90 °C pendant 16 heures avec le système acide oléique/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (85%)/ $\text{Re}_2\text{O}_7$  de *ratio* molaire 1/5/0,01 et dans le mélange de solvants 1,4-dioxane/anhydride acétique (volumes égaux) <sup>[121, 122]</sup>. Ces conditions expérimentales ont abouti à la formation des acides azélaïque et pélargonique avec des rendements respectifs de 55% et 52%.

Cependant, le métal de transition le plus fréquemment utilisé est le tungstène. On le retrouve dans l'acide tungstique ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) qui fut employé dans les années 1990 comme co-oxydant avec l'eau oxygénée (60%) pour la dihydroxylation de l'oléate de méthyle dans un milieu biphasique aqueux/organique <sup>[121, 123]</sup>. Par la suite, le clivage a été réalisé à 90 °C pendant 65 heures en présence d'un mélange équimolaire de deux solvants : acide acétique anhydre/1,4-dioxane (1/1). Dans ces conditions, l'acide azélaïque et l'acide pélargonique ont été obtenus avec des rendements de 48% et 46%.

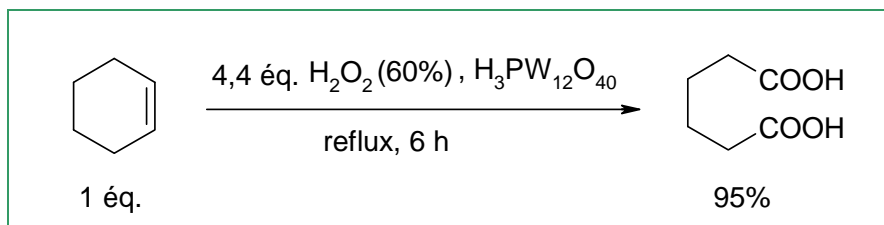
L'addition de métavanadate d'ammonium et d'acide nitrique au milieu réactionnel composé d'eau oxygénée (30%) et d'acide tungstique n'a pas permis d'améliorer les rendements en acides carboxyliques <sup>[124]</sup>. En effet, l'acide azélaïque est produit avec un rendement de 22% (sélectivité 50%) et l'acide pélargonique avec un rendement de 65% (sélectivité 68%).

Le clivage oxydatif des oléfines avec l'eau oxygénée a également été étudié avec des hétéropolyacides <sup>[125]</sup> dont le plus connu est l'acide tungstophosphorique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) <sup>[95, 126]</sup>. Dans un tel système, l'eau oxygénée n'oxyde pas directement l'oléfine mais génère des peroxy-tungstates qui deviennent les espèces actives. Le mécanisme d'oxydation de l'alcène proposé est décrit sur la [Figure 1-45](#). L'oxydation A est l'étape de (re)génération du peroxy-acide 12-tungstophosphorique à partir de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  avec l'eau oxygénée. L'oxydation B est l'étape d'oxydation de la double liaison C=C en acide carboxylique par le peroxy-acide. Fujitani et coll. supposent que la formation du peroxy-acide tungstophosphorique ainsi que le clivage oxydatif de l'oléfine ont lieu en phase aqueuse à l'interface huile/eau <sup>[125]</sup>. Afin d'augmenter la surface d'échange, une agitation vigoureuse et un large excès d'hétéropolyacide ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), pour une formation rapide de la forme peroxy, est préférable.



**Figure 1-45** : Cycle catalytique pour le clivage oxydatif d'un alcène avec l'acide tungstophosphorique et l'eau oxygénée.

A titre d'exemple, le système oxydant  $H_3PW_{12}O_{40}/H_2O_2$  a été testé pour l'oxydation du cyclohexène afin de former l'acide adipique avec d'excellents rendements de 95% (Figure 1-46).



**Figure 1-46** : Scission oxydative du cyclohexène en acide adipique.

A notre connaissance, cette méthode n'a pas été appliquée à l'acide oléique en tant que substrat. Par contre, ce système eau oxygénée/acide tungstophosphorique a été associé à un catalyseur de transfert de phase (sel d'ammonium quaternaire) pour la scission de l'acide oléique<sup>[127]</sup>. Ce type de catalyseurs permet d'organiser les milieux réactionnels et favoriser les transferts entre les phases aqueuse et organique. Décrivons à présent les différents systèmes utilisés en fonction de la nature de l'agent oxydant, aboutissant à cette organisation.



### III.3.3. Les systèmes oxydants en milieu organisé (en présence d'émulsifiant ou catalyseur de transfert de phase)

Depuis ces dernières décennies, les réactions d'oxydation réalisées dans un système biphasique aqueux/organique ont été accélérées grâce à la présence de catalyseurs de transfert de phase (CTP). Il peut s'agir de sels d'ammonium ou de phosphonium quaternaires ou bien d'éthers couronne <sup>[128]</sup>. En général le catalyseur de transfert de phase se localise au niveau de l'interface entre les deux phases, permettant le transfert de l'oxydant soluble en phase aqueuse vers la phase organique par formation d'une paire d'ions suffisamment lipophile. L'anion alors transféré en phase organique peut réagir avec le substrat organique (Figure 1-47).

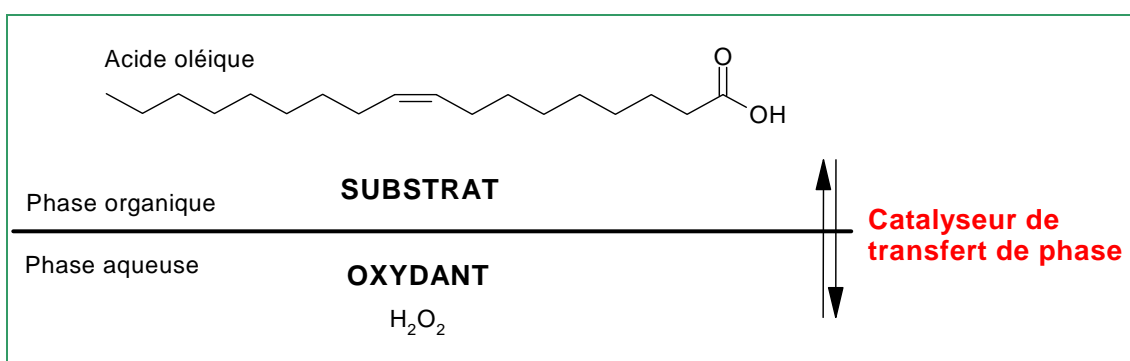


Figure 1-47 : Milieu réactionnel en présence d'eau oxygénée.

Le catalyseur de transfert de phase, introduit en quantité catalytique <sup>[129]</sup>, peut jouer le rôle d'agent émulsifiant. Plusieurs types d'émulsion ont été décrits dans la littérature et dépendent du catalyseur choisi.

- Tout d'abord, ont pu être observées des émulsions en général huile dans eau (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans l'autre) dans le cas de la scission oxydative de l'acide oléique avec une solution aqueuse de permanganate de potassium ou d'hypochlorite de sodium (Figure 1-48).

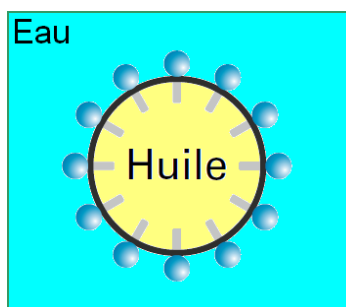
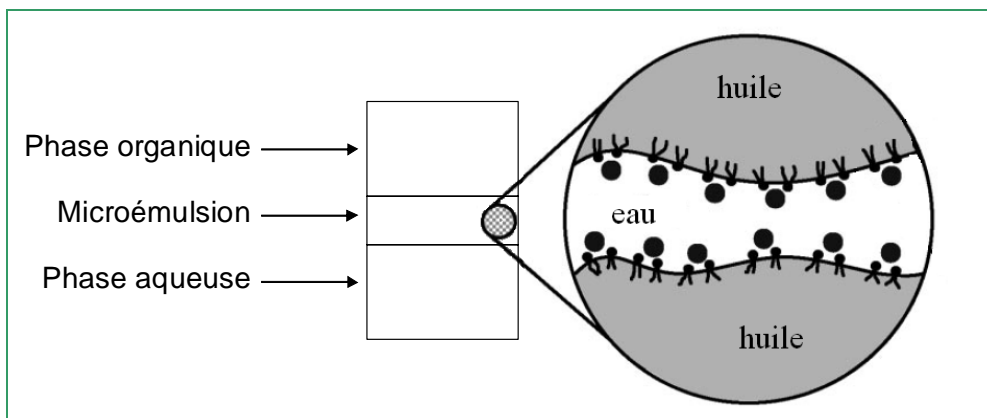


Figure 1-48 : Exemple d'émulsion huile dans l'eau stabilisée par un émulsifiant <sup>[128]</sup>.

- Aubry et coll. ont également montré la formation d'un système microémulsionné de Winsor de type III lors de l'oxydation d'un substrat hydrophobe (rubrène) avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{MoO}_4$  en présence de solvant (benzène, acétate de *tert*-butyle) <sup>[130]</sup>. Le système de Winsor de type III est une microémulsion triphasique en équilibre avec la phase aqueuse et la phase huileuse décrite selon la **Figure 1-49**.



**Figure 1-49** : Système de Winsor de type III, soit une microémulsion en équilibre avec la phase aqueuse et la phase huileuse avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{MoO}_4$  <sup>[130]</sup>.

Dans ce cas, le complexe  $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{MoO}_4$  est appelé « catasurf » : il s'agit d'un tensioactif cationique dont le contre-ion est un catalyseur (molybdate).

- Cette équipe a également montré la possibilité d'obtenir un autre type d'émulsion. En effet, l'époxydation d'alcènes (cyclooctène, cyclohexène, limonène), dans un système biphasique  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{toluène}$  catalysé par  $\text{Q}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , est réalisée grâce à la formation d'une émulsion de Pickering (**Figure 1-50**) <sup>[131]</sup>.

Une émulsion de Pickering est une émulsion stabilisée par des particules solides qui s'adsorbent à l'interface entre les deux phases <sup>[132]</sup>. La présence des particules rend l'interface solide, contrairement aux émulsions classiques stabilisées par des molécules tensioactives où les interfaces sont liquides.

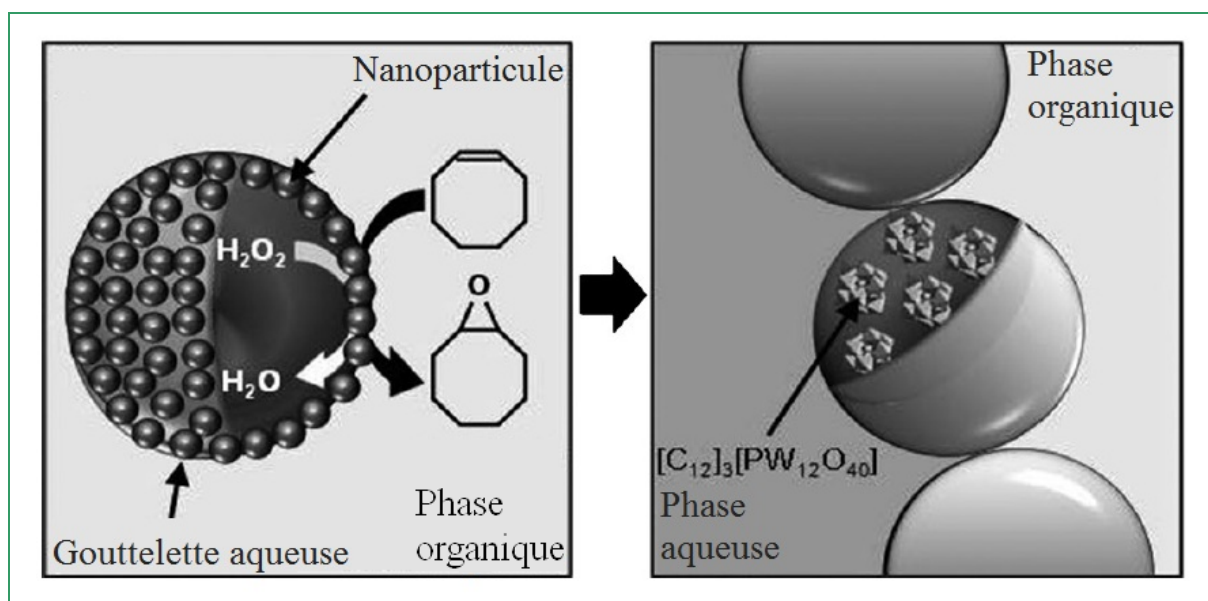


Figure 1-50 : Représentation schématique de l'émulsion de l'époxydation d'oléfines <sup>[131]</sup>.

Le type d'émulsion formée dépend donc de la nature du catalyseur de transfert de phase ou de l'émulsifiant (longueur des chaînes hydrophobes, concentration...), de la phase aqueuse (nature de l'agent oxydant, concentration) et de la phase organique (substrat, solvant).

Différents agents oxydants aqueux, comme le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée, ont été associés à des catalyseurs de transfert de phase pour faciliter la scission oxydative de l'acide oléique. Décrivons-les à présent.

### III.3.3.1. Le permanganate de potassium

L'addition d'un catalyseur de transfert de phase ou d'un émulsifiant est un atout pour la scission oxydative d'oléfines à longue chaîne carbonée dans une solution aqueuse de permanganate de potassium grâce à la formation d'une émulsion huile/eau. Elle permet d'éviter l'utilisation de sels d'acide comme substrat.

Par exemple, l'oxydation de l'oléate de méthyle a été étudiée avec  $\text{KMnO}_4$  (en phase aqueuse) en présence de bromure de tétrabutylammonium (CTP) dans le dichlorométhane <sup>[98]</sup>. Les analyses des produits bruts montrent la formation des produits de clivage : le pélargonate de méthyle (67%) et l'azélate de mono-méthyle (72%). Des co-produits, tels que la dicétone ou le cétol, sont également formés en quantité minoritaire.

Par ailleurs, l'alcool laurique éthoxylé (Brij<sup>®</sup> 35) a été testé comme émulsifiant (< 5 %massique) dans la réaction de clivage de la double liaison de l'acide oléique après 30 minutes de réaction à 10 °C, le taux de conversion de l'acide oléique est quasi-total (98%)

conduisant à un rendement important en acide azélaïque de 87%. (Tableau 1-4). Garti et coll. ont montré la formation d'une émulsion de fines gouttelettes d'huile dans l'eau [99, 100]. L'oxydation a été contrôlée par les paramètres affectant la stabilité de l'émulsion (concentrations, agitation). En effet, l'augmentation des concentrations en émulsifiant ou en agent oxydant a permis d'améliorer la conversion de l'acide oléique et la formation d'acide azélaïque. Au contraire, une agitation peu vigoureuse, une faible quantité de tensioactif, ou encore une haute teneur en phase huileuse, a entraîné une diminution des rendements.

**Tableau 1-4 :** Oxydation de l'acide oléique avec  $\text{KMnO}_4$ /Brij 35, 1200 tr.min<sup>-1</sup>, 10 °C, 30 minutes, pH=1-2.

<b>Ratio molaire <math>\text{KMnO}_4</math> / AO</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Rendements (%)</b>	
		<b>AA</b>	<b>Diol, Cétol, Dicétone</b>
1	37	6	(21)
2	79	37	12,18,10
3	79	56	(15)
4	98	84	(9)
6	98	87	(8)

Les rendements entre parenthèses correspondent à la somme des rendements en diol, cétol et dicétone.

Cette réaction nécessite une quantité importante de  $\text{KMnO}_4$  et la présence d'un agent émulsifiant.

### III.3.3.2. Hypochlorite de sodium

Le système décrit précédemment (§III.3.1.6) acide oléique/ $\text{NaOCl}/\text{RuCl}_3$  de *ratio* molaire 1/6/0,01 a également été testé en présence du même émulsifiant (Brij<sup>®</sup> 35) [91]. Zaidman et coll. ont montré que l'acide oléique est entièrement converti à pH 12,5 après 50 minutes de réaction à 20 °C. Les produits attendus sont obtenus avec de bons rendements : 80% pour l'acide azélaïque et 70% pour l'acide pèlargonique. Le Brij<sup>®</sup> 35 joue le rôle d'émulsifiant afin d'augmenter la surface d'échange entre les espèces et ainsi assurer le transfert de masse entre la phase organique d'acide oléique et la solution aqueuse d'hypochlorite de sodium. Pour vérifier cela, les résultats obtenus en milieu émulsionné ont été comparés à ceux obtenus en milieu non émulsionné à un *ratio* molaire hypochlorite/AO donné. Le milieu émulsionné permet, d'une part, d'obtenir un meilleur taux de conversion de l'acide oléique, et d'autre part, de réduire la durée de réaction de 10 heures à 2 heures pour les mêmes résultats.

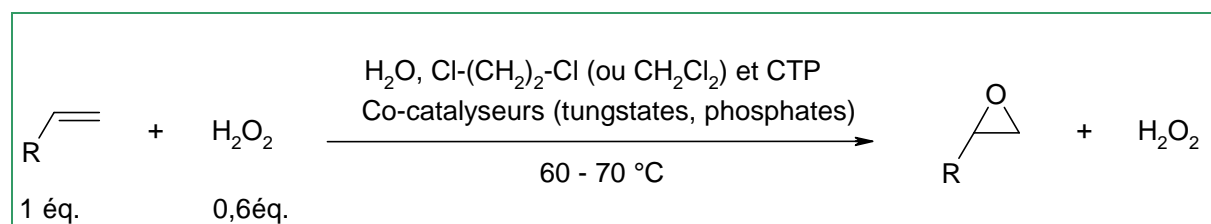
Par conséquent, l'ajout d'un émulsifiant avec l'hypochlorite de sodium est bénéfique au clivage oxydatif de l'acide oléique. Cependant, une quantité importante de NaOCl est exigée au même titre qu'un milieu réactionnel basique afin d'éviter la production de dichlore.

### III.3.3.3. L'eau oxygénée

Différents catalyseurs de transfert de phase ont été judicieusement ajoutés au système biphasique utilisant l'eau oxygénée comme oxydant pour favoriser les transferts de masse et d'énergie entre les phases organique et aqueuse.

- L'ajout de catalyseur de transfert de phase Arquad<sup>®</sup> 2HT au système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a permis d'améliorer le transfert de l'oxydant de la phase aqueuse vers la phase organique. En effet, l'ajout de ce catalyseur à base de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup> (75%) et de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup> (25%) a conduit à une augmentation des rendements en azélate et en pélargonate de méthyle de 8 - 9% à 77% tout en diminuant le temps de réaction de 24 heures à 6 heures <sup>[133]</sup>.

- Dans les années 80, Venturello et coll. ont développé de nouveaux catalyseurs de transfert de phase : les peroxy-complexes <sup>[117, 118, 127, 134]</sup>. Il s'agit d'une nouvelle classe de complexes à base de tungstène avec des propriétés oxydantes remarquables <sup>[135, 136]</sup>. A l'origine, ces complexes étaient exclusivement utilisés pour l'époxydation des oléfines et ont ensuite été étendus au clivage oxydatif. Venturello et son équipe ont été les premiers à proposer une méthode pour synthétiser des acides carboxyliques à partir d'oléfines lipophiles en présence d'eau oxygénée. Les premiers essais ont mis en jeu l'eau oxygénée, comme agent oxydant, un catalyseur de transfert de phase (Q<sup>+</sup>,X<sup>-</sup>), du tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et de l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système biphasique H<sub>2</sub>O/1,2-dichloroéthane (ou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) <sup>[127, 134, 137]</sup> (Figure 1-51). Divers substrats (oct-1-ène, cyclohexène) ont ainsi été transformés avec des sélectivités élevées en époxyde de l'ordre de 95%, et de bons rendements compris entre 85% et 95%.



**Figure 1-51** : Réaction d'époxydation des alcènes (Venturello et coll.) <sup>[127, 134, 137]</sup>.

Des travaux ultérieurs ont ensuite permis d'isoler et d'identifier un des complexes formés. Il s'agit du complexe tetrakis(oxodiperoxotungsto(phosphate)) de formule  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , que l'on nommera proxo-complexe dans le reste du manuscrit. Il est créé au cours de la réaction à partir de l'eau oxygénée, d'un sel d'ammonium quaternaire ( $Q^+, X^-$ ), de l'acide tungstique ( $H_2WO_4$ ) ou dérivés de tungstates et de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) ou dérivés de phosphates <sup>[123]</sup>.

Plus récemment, l'acide tungstique et l'acide phosphorique sont remplacés par l'acide tungstophosphorique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) afin de former le complexe catalytique  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  utilisé pour la scission oxydative et l'époxydation d'acides (ou esters) gras insaturés <sup>[62, 138, 139]</sup>. Dans ce cas, le catalyseur  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  est préparé *ex-situ* à partir de l'eau oxygénée, d'un sel d'ammonium quaternaire ( $Q^+, X^-$ ) et de l'acide tungstophosphorique.

- Caractéristiques du peroxy-complexe  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  préparé *ex-situ*

Des analyses IR et RMN <sup>31</sup>P ont montré que l'anion  $PW_4O_{24}^{3-}$  (ou l'anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ ) se forme et se complexe avec trois molécules de sels d'ammonium quaternaire. Cet anion  $PW_4O_{24}^{3-}$  est stable dans l'eau et dans les solvants organiques <sup>[140]</sup>. Sa structure a été établie par diffraction aux rayons X <sup>[118, 127]</sup> (Figure 1-52, Tableau 1-5). Il présente une symétrie  $C_2$  et est constitué d'un tétraèdre central  $PO_4$  dont chaque atome d'oxygène est lié à un atome de tungstène de coordination sept. Les quatre atomes de tungstène sont également au centre d'un groupement  $W(O_2)_2O_3$  en forme de pyramide pentagonale : l'atome W est lié aux atomes O du groupe oxo et du groupe peroxy.

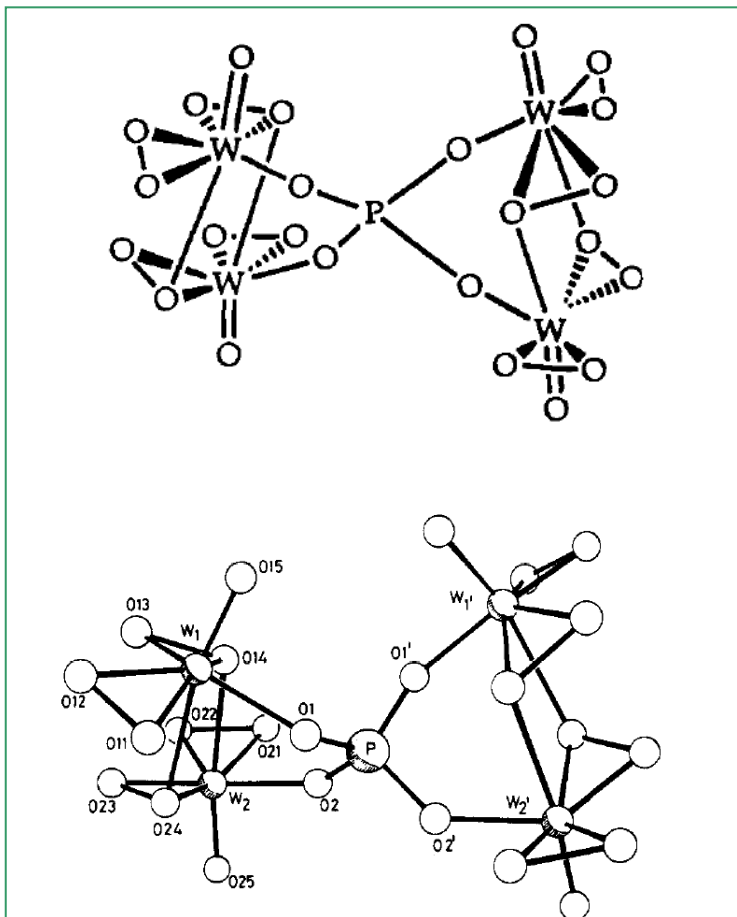


Figure 1-52 : Structure de l'anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  [127].

Tableau 1-5 : Distance et angles entre les atomes de l'anion  $PW_4O_{24}^{3-}$  [127].

Distances (Å)		Angles (°C)	
P-O <sub>1</sub>	1,53	O <sub>1</sub> -P-O <sub>2</sub>	106,7
P-O <sub>2</sub>	1,58	O <sub>1</sub> -P-O <sub>1'</sub>	113,9
W <sub>1</sub> -O <sub>11</sub>	1,97	O <sub>2</sub> -P-O <sub>2'</sub>	109,8
W <sub>1</sub> -O <sub>12</sub>	1,88	O <sub>1</sub> -P-O <sub>2'</sub>	109,8
W <sub>2</sub> -O <sub>21</sub>	1,88	O <sub>11</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>12</sub>	46,2
W <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	1,84	O <sub>21</sub> -W <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	51,9
W <sub>1</sub> -O <sub>13</sub>	1,92	O <sub>13</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>14</sub>	46,4
W <sub>2</sub> -O <sub>23</sub>	1,85	O <sub>23</sub> -W <sub>2</sub> -O <sub>24</sub>	44,0
W <sub>1</sub> -O <sub>14</sub>	2,03		
W <sub>2</sub> -O <sub>24</sub>	1,95		
O <sub>11</sub> -O <sub>12</sub>	1,51		
O <sub>21</sub> -O <sub>22</sub>	1,60		
O <sub>13</sub> -O <sub>14</sub>	1,56		
O <sub>23</sub> -O <sub>24</sub>	1,43		
W <sub>1</sub> -O <sub>24</sub>	2,51		
W <sub>2</sub> -O <sub>14</sub>	2,41		

A partir de l'acide tungstophosphorique, nous pouvons noter que d'autres anions, tels que  $[\text{PWO}_q]^\delta$ ,  $[\text{PW}_2\text{O}_p]^\alpha$ ,  $[\text{PW}_3\text{O}_n]^\beta$  et  $[\text{PW}_4\text{O}_m]^\gamma$ , sont susceptibles de se former <sup>[141]</sup> en solution.

Les sels d'ammonium quaternaire les plus utilisés dans le cadre de la préparation de peroxy-complexes pour la scission oxydative d'oléfines sont :  $(n\text{-Bu}_4\text{N}^+, \text{Cl}^-)$ ,  $([\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})]^+, \text{Cl}^-)$  et  $(\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+, \text{Cl}^-)$  <sup>[127]</sup>. Les paires d'ions alors obtenues  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  sont stables thermiquement, faciles à synthétiser, solubles dans l'eau et dans les solvants organiques, et efficaces comme agents oxydants.

- Mécanisme de scission oxydative proposé en présence de peroxy-complexe

L'étude du mécanisme d'oxydation des oléfines avec le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  montre qu'il est complexe (Figure 1-53). Il confirme le rôle important des peroxy-complexes de tungstène en tant que co-oxydant <sup>[116]</sup>.



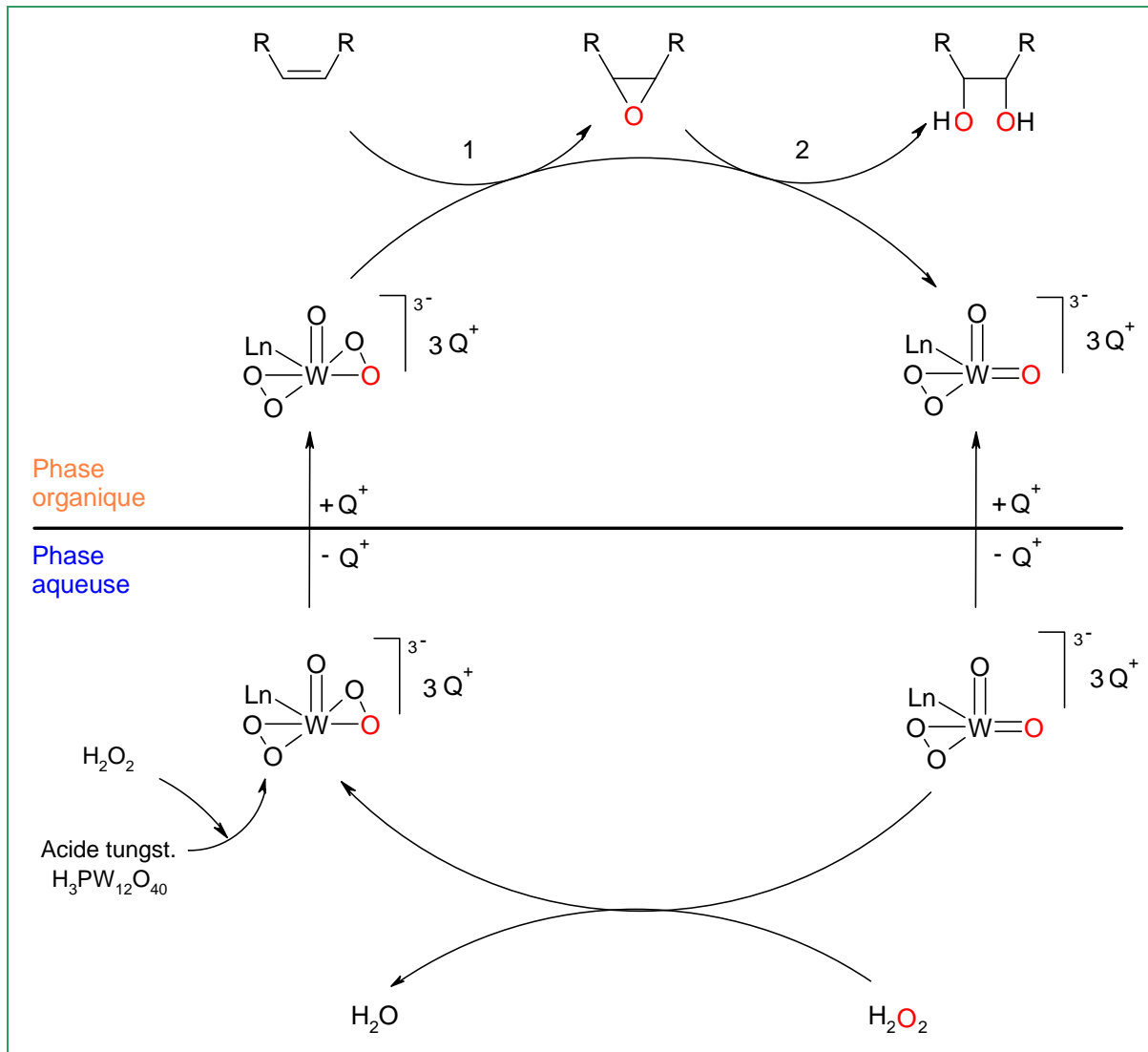
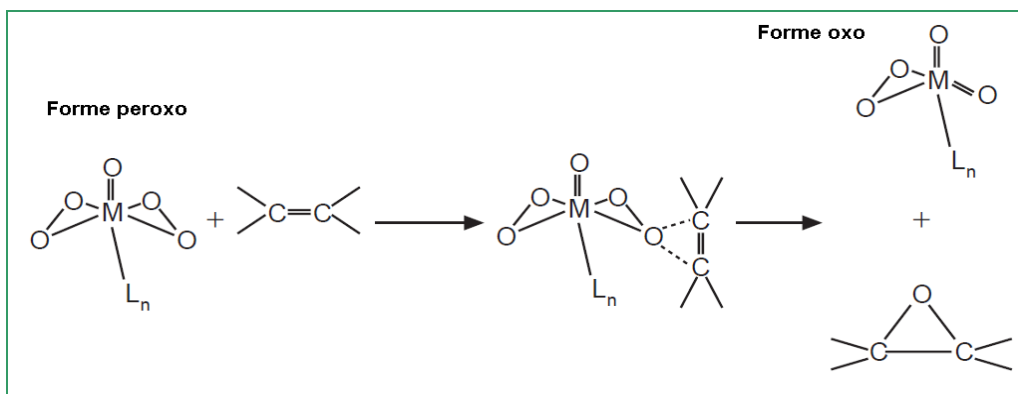


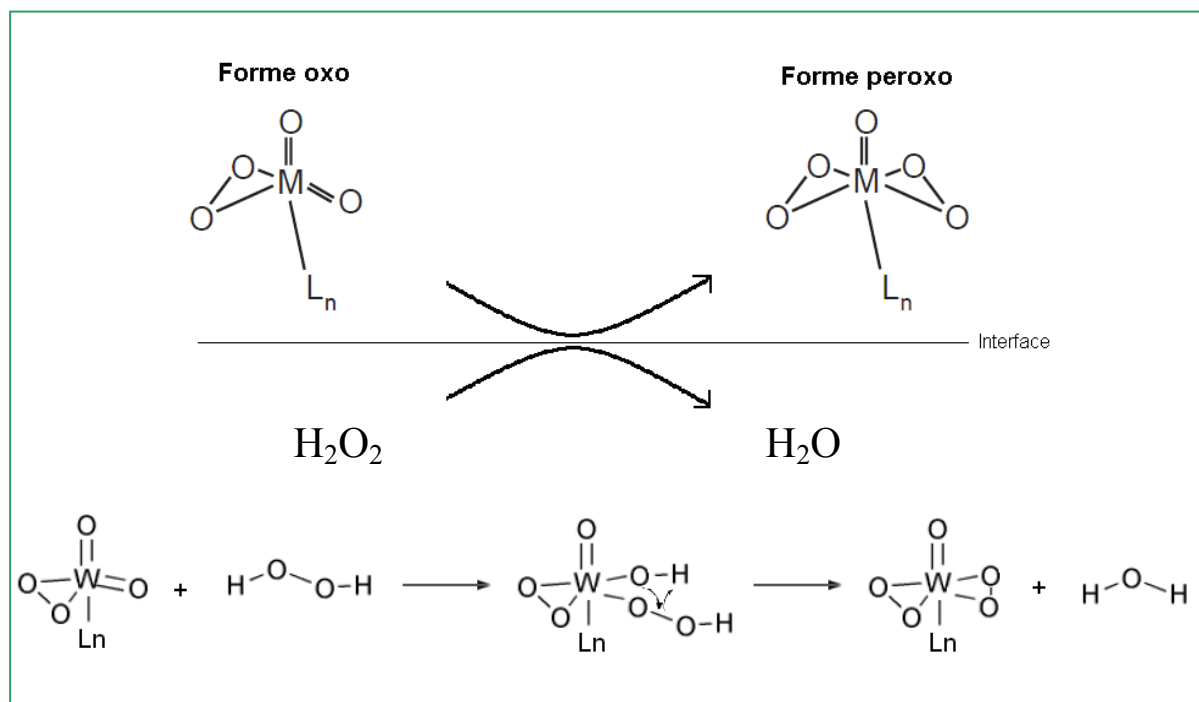
Figure 1-53 : Cycle catalytique de l'oxydation des oléfines <sup>[116]</sup>.

L'anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  est l'espèce active initialement présente en phase aqueuse sous la forme peroxy. Il est capable de transférer l'oxygène de l'eau oxygénée en phase organique (au niveau de l'interface) grâce à son association avec un cation suffisamment lipophile ( $Q^+$ ) du catalyseur de transfert de phase. Le peroxy-complexe réagit alors avec l'oléfine selon le mécanisme proposé Figure 1-54.



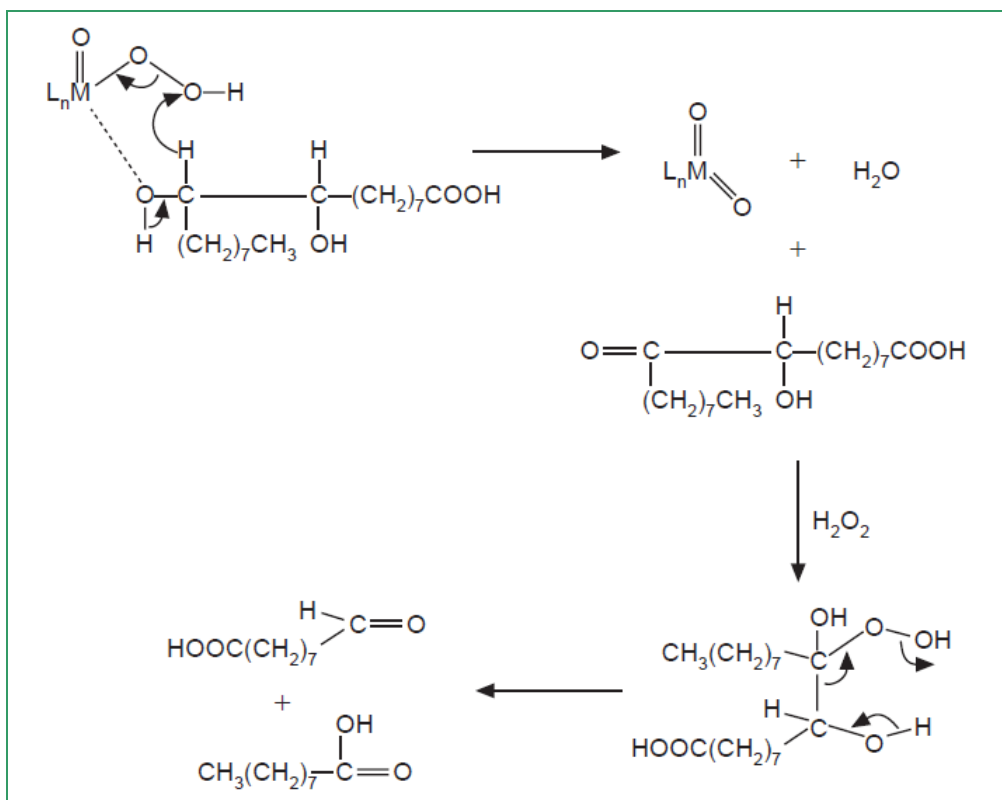
**Figure 1-54** : Hypothèse de mécanisme pour l'époxydation de l'oléfine en phase organique <sup>[119]</sup>.

Après la réaction d'époxydation (**Figure 1-54**), le complexe catalytique se retrouve alors sous la forme oxo, qui est une forme inactive pour l'oxydation de ce substrat. Ce catalyseur est enfin réoxydé par l'eau oxygénée sous la forme peroxy (**Figure 1-55**).



**Figure 1-55** : Régénération de la forme peroxy à l'interface.

La réaction se poursuit en suivant à nouveau le cycle catalytique décrit précédemment : le peroxy-complexe est de nouveau transféré en phase organique où il réagit avec le substrat pour former l'époxyde puis le diol comme intermédiaire. Après sa formation, il se peut que la rupture oxydative de la liaison C-C se produise selon le mécanisme proposé par Turnwald et coll. <sup>[119]</sup> (**Figure 1-56**).



**Figure 1-56** : Hypothèse de mécanisme pour la scission oxydative du diol <sup>[119]</sup>.

- Influence des conditions expérimentales sur le rendement de réaction

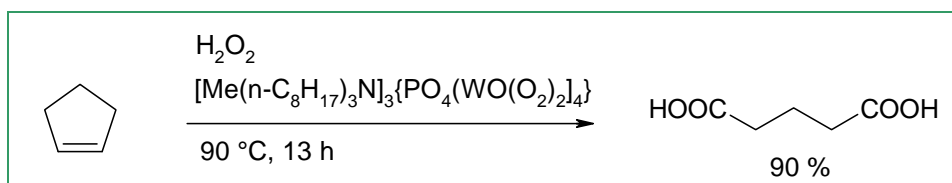
- o En présence de solvant organique

Divers solvants organiques aprotiques ont été testés dans cette réaction de scission oxydative d'acide oléique : des hydrocarbures aromatiques et des solvants chlorés tel que le 1,2-dichloroéthane <sup>[121]</sup>. La réaction réalisée en présence de ce solvant à 90 °C pendant 65 heures avec le système  $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  conduit à la formation des acides azélaïque et pélargonique avec des rendements respectifs de 69% et 65%. Le catalyseur  $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  est préparé *ex-situ* à partir du milieu constitué de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}/\text{Aliquat}^{\text{®}} 336$  (sel d'ammonium quaternaire  $\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$  en tant que CTP). Dans les mêmes conditions de réaction, un essai à partir du diol a permis de générer des rendements comparables de 67% pour l'acide azélaïque et de 60% pour l'acide pélargonique <sup>[121, 142]</sup>.

Notons que les solvants protiques autres que l'eau ne sont pas utilisés dans les réactions de catalyse par transfert de phase car le milieu étant homogène, l'usage de CTP ne présente aucun intérêt.

- En l'absence de solvant organique

Dans un contexte de chimie durable, certains chercheurs ont travaillé sans solvant organique. C'est le cas de la technique employée par Noyori et coll. pour transformer des cycloalcènes en acides carboxyliques avec l'eau oxygénée, du tungstate de sodium (co-catalyseur) et de l'hydrogénosulfate de triméthyl-octylammonium comme catalyseur de transfert de phase préparé *in-situ* [116, 143]. Dans les conditions indiquées Figure 1-57, la scission oxydative du cyclopent-1-ène permet d'obtenir l'acide glutarique avec un rendement de 90%.



**Figure 1-57 :** Clivage oxydatif de Noyori en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , de tungstate de sodium et de CTP [116, 143].

Plus récemment, des travaux ont abordé la scission oxydative de l'acide oléique sans solvant organique avec le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Pour cela, le catalyseur  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  est préparé *ex-situ* à partir d'eau oxygénée, de l'acide tungstophosphorique et d'un sel d'ammonium ( $\text{Q}^+, \text{X}^-$ ) mentionné dans le Tableau 1-6.

**Tableau 1-6 :** Scission oxydative dans le système  $[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}]$ .

Substrat	$\text{Q}^+$	$[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Cat.}]$	t (h)	T (°C)	$\text{Y}_{\text{AA}}$ (%)	$\text{Y}_{\text{AP}}$ (%)
AO [136]	$[\text{Me}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+$	1/5,5/0,012	5	85	79	82
AO [62]	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})]^+$	1/4/0,02	1	80	86	82
Oléate de méthyle [139]	$[\text{Me}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+$	1/5/0,01	4	85	83	84

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le système à base de sel d'hexadécylpyridinium. Ils indiquent que l'acide azélaïque et l'acide pélargonique sont obtenus en quantités stœchiométriques en une seule étape en présence du peroxy-catalyseur.

Dans l'ensemble des études du système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  pour le clivage de la double liaison de l'acide oléique, le traitement du milieu réactionnel met en jeu des solvants dangereux, nocifs et peu respectueux de l'environnement (dichlorométhane [62], éther diéthylique [136, 139]) pour séparer les acides formés.

Ce grand nombre de travaux de recherche sur la scission oxydative d'oléfines en présence d'eau oxygénée montrent la nécessité d'étudier une nouvelle voie de synthèse verte en substitution à l'ozonolyse.

## Conclusion

A l'issue de cette présentation, nous constatons que les acides gras monocarboxyliques ou dicarboxyliques tels que les acides pélargonique et azélaïque répondent à un besoin de l'industrie chimique. Il est primordial de diversifier les approvisionnements vers des ressources renouvelables. Leurs domaines d'applications sont nombreux car ils constituent des « building blocks » (synthons) incontournables à la production de parfums et cosmétiques, de plastifiants et de polymères dans les matériaux, de lubrifiants ou bien de pesticides.

Les méthodes de synthèse pour obtenir ces acides ou diacides ont été répertoriées et ont permis de sélectionner les voies les plus respectueuses de l'environnement. La réaction de scission oxydative de l'acide oléique a été retenue car elle présente l'avantage de synthétiser simultanément deux acides valorisables et d'utiliser une matière première issue de ressources renouvelables : l'acide oléique.

Parmi les agents de clivage oxydatif d'oléfines décrits dans la littérature, l'eau oxygénée s'avère être une alternative intéressante à l'ozone. En effet, cet agent est très réactif (pourcentage élevé d'oxygène « actif »), non toxique, peu coûteux et ne génère pas de déchets ou d'effluents polluants contrairement à la plupart des systèmes oxydants (Tableau 1-7).

**Tableau 1-7** : Principaux oxydants et génération de co-produits <sup>[144]</sup>.

Oxydant	Teneur en oxygène dans l'oxydant (%massique)	Co-produits
O <sub>2</sub>	100,0	Aucun ou O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
O <sub>3</sub>	33,3	O <sub>2</sub>
KMnO <sub>4</sub>	30,4	Sel de Mn(II)
HNO <sub>3</sub>	25,0	NO <sub>x</sub>
CrO <sub>3</sub>	24,0	Sel de Cr(III)
NaOCl	21,	NaCl
NaIO <sub>4</sub>	7,5	NaIO <sub>3</sub>

En conséquence, l'enjeu de cette thèse étant de développer un procédé de scission oxydative d'acides gras insaturés efficace, sélectif, techniquement réalisable et répondant aux principes de chimie durable, notre choix s'est naturellement porté vers l'utilisation d'un système oxydant à base d'eau oxygénée et d'un catalyseur de transfert de phase permettant de générer au sein du milieu réactionnel un peroxy-complexe.

Dans ces conditions, la réaction d'oxydation a lieu en milieu organisé, favorable aux transferts de masse et d'énergie entre les phases aqueuse et organique. Par conséquent, l'utilisation d'un tel système permet de s'affranchir de l'emploi de solvant organique, ce qui est conforme aux principes de la chimie verte.

Dans la suite de ce travail, nous proposons d'optimiser le procédé de scission oxydative d'acide oléique mettant en jeu le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  en tentant de réduire le nombre d'étapes de réaction, en déterminant les conditions opératoires favorables à la scission oxydative et en développant un traitement du milieu réactionnel plus efficace et plus respectueux de l'environnement pour séparer et purifier les acides azélaïque et pélargonique.







## **Chapitre II**

**Etude d'un procédé de scission oxydative  
de l'acide oléique à l'aide de  
peroxo-complexes de tungstène**



## Chapitre II : Etude d'un procédé de scission oxydative de l'acide oléique à l'aide de peroxy-complexes de tungstène

Pour l'industrie chimique, l'utilisation de matières premières d'origine agricole, constitue une alternative pour diversifier les approvisionnements visant à l'élaboration de nouvelles gammes de produits dotés d'un bilan carbone amélioré. Ces matières premières renouvelables et biodégradables représentent ainsi l'opportunité de travailler dans le cadre d'une chimie verte au service du développement durable. Actuellement, l'industrie chimique utilise seulement 8% de matières premières issues de ressources renouvelables. Le Grenelle de l'environnement a fixé comme objectif d'atteindre 15% de matières premières biosourcées en 2017 <sup>[145]</sup>.

Dans le contexte actuel, les applications des huiles végétales se sont fortement développées car elles répondent à une évolution sociétale d'élaborer de nouveaux bioproduits plus respectueux de l'environnement.

Les huiles végétales, après hydrolyse des triglycérides, sont des sources d'acides gras saturés ou insaturés qui sont à l'origine de la préparation d'un grand nombre de synthons intéressants, en oléochimie <sup>[75]</sup>.

Dans le cadre du projet Oléovision dans lequel s'inscrit cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'huile de tournesol oléique qui contient en majorité l'acide oléique (C18:1).

La double liaison de cet acide gras en position 9 lui confère une réactivité spécifique et notamment propice aux réactions d'oxydation. C'est pourquoi, il nous a semblé judicieux d'étudier sa scission oxydative produisant l'acide azélaïque et l'acide pélargonique.

L'étude bibliographique a orienté notre choix sur l'eau oxygénée en tant qu'oxydant efficace, en vue de minimiser les impacts écologiques et économiques. Pour assurer la réaction en milieu biphasique, sans ajout de tiers-solvant, nous avons choisi d'utiliser un système catalytique adapté, un peroxy-complexe de tungstène, dont les performances sont décrites en milieu homogène et hétérogène.

## **I. Les acides gras : une matière première issue de ressources renouvelables**

### **I.1. Les huiles végétales**

Les huiles végétales proviennent des cultures oléagineuses. Elles sont composées à 98% d'un mélange de triglycérides auquel s'ajoutent des acides gras libres et des composés mineurs (terpène, tocophérol, vitamines, polyphénols...). C'est le profil en acides gras (saturés et insaturés) des triglycérides ainsi que la présence de certains composés mineurs qui confère à une huile végétale ses propriétés (qualité nutritionnelle, texture, stabilité...). Le premier débouché est le secteur agroalimentaire mais les huiles végétales sont de plus en plus utilisées dans l'industrie chimique en substitution aux ressources fossiles.

#### **I.1.1. Le marché des huiles végétales**

Depuis 2000, la production des huiles végétales ne cesse de progresser et a atteint 1,8 millions de tonnes aujourd'hui en France<sup>[146]</sup>. L'union européenne à quinze consomme entre 200 000 et 250 000 tonnes d'huiles issues de graines produites en Europe pour des usages non alimentaires autres que l'énergie. Ce chiffre ne représente que 13% du total des huiles utilisées en lipochimie, la différence provenant des huiles importées (coprah, palmiste, soja, palme, ricin et une grande partie du lin).

En 2010, les huiles de colza et de tournesol représentaient respectivement 72% et 24% de la production d'huiles végétales, soit la quasi-totalité de la production française (Figure 2-1). Cette croissance continue de la production s'explique par l'expansion du marché des biocarburants.

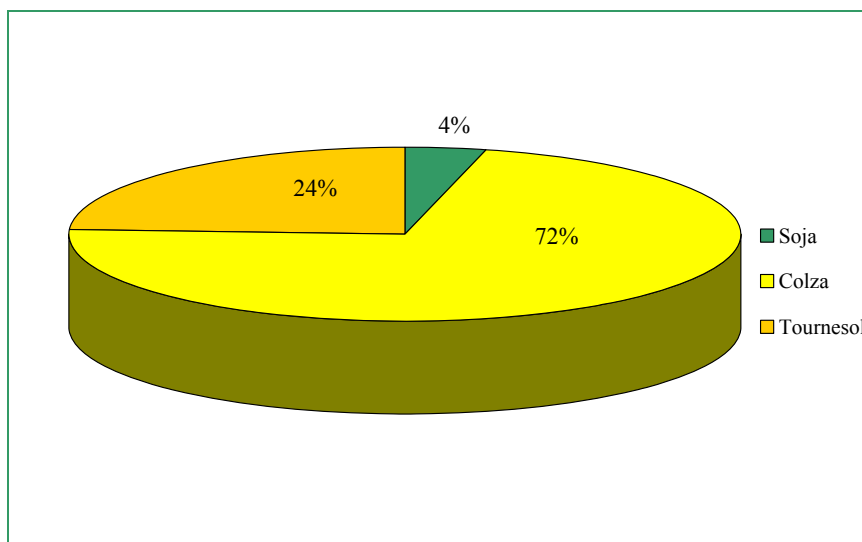


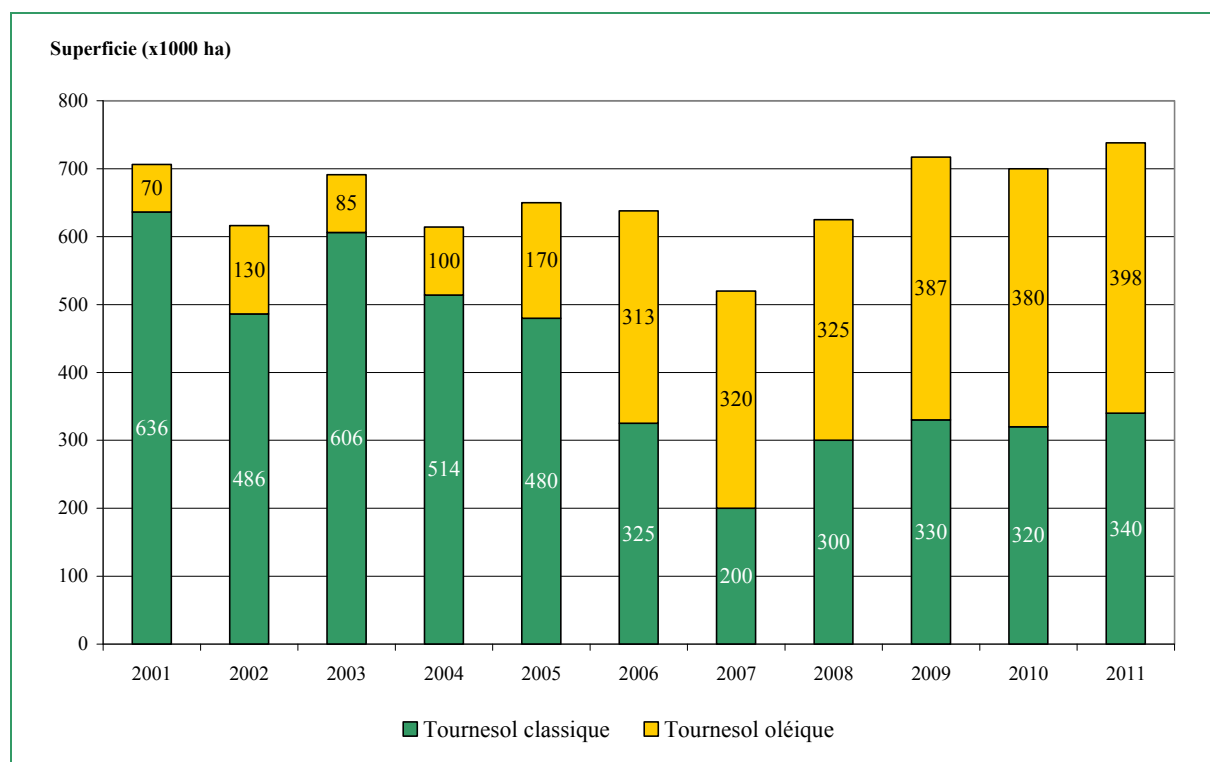
Figure 2-1 : Nature des huiles végétales produites en France en 2010<sup>[146]</sup>.

### I.1.2. La culture du tournesol oléique

Le tournesol (*Helianthus Anuus*), originaire d'Amérique du Nord, a été importé en Europe vers le milieu du XVI<sup>ème</sup> siècle par les colons espagnols<sup>[147]</sup>. Il s'agit d'une culture annuelle, peu exigeante et facile à maîtriser. Très cultivé dans le Sud de l'Europe de l'Est, en Argentine et en Amérique, le tournesol est une culture relativement récente pour la France. Sa production a véritablement démarré à la fin des années 70. En 2011, plus de 700 000 hectares de culture ont été réservés au tournesol (toutes variétés confondues) sur le territoire français<sup>[146]</sup>. Le tournesol est une culture incontournable dans le sud-ouest de la France : la région Midi-Pyrénées totalise plus de 190 000 hectares de cette culture (soit 32% des surfaces)<sup>[146]</sup> représentant plus de 140 000 tonnes de graines produites par la société ARTERRIS.

En France, plusieurs variétés de tournesol sont cultivées et se distinguent par leur profil en acides gras, et notamment par leur teneur en acide oléique. On trouve ainsi le tournesol classique, ou linoléique, qui contient en moyenne 20% d'acide oléique, contre 60% - 80% pour le tournesol oléique, et plus de 80% pour le tournesol à haute teneur en oléique.

Depuis 2009, les variétés de tournesol oléique sont prédominantes par rapport à celles du tournesol classique (Figure 2-2).



**Figure 2-2 :** Culture du tournesol oléique et linoléique en France <sup>[146]</sup>.

La production en tournesol oléique répond à un cahier des charges défini (choix variétal, isolement...) permettant de respecter une teneur minimum en acide oléique, généralement 82%.

La culture du tournesol oléique intéresse tout particulièrement les industriels car la teneur en acides gras est relativement stable et est indépendante des conditions météorologiques. Afin de garantir une valorisation optimale de la culture du tournesol oléique, son développement se fait au sein d'une organisation contractualisée impliquant une filière de production complète, le producteur, l'organisme stockeur, le transformateur et l'industriel.

Notons que les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été exclusivement réalisés à partir du tournesol à haute teneur oléique (teneur en acide oléique > 82%).

### **1.1.3. Production de l'huile de tournesol oléique**

Industriellement, les huiles végétales sont obtenues par trituration des graines. Celles-ci sont préalablement nettoyées de leurs impuretés et subissent différentes étapes d'aplatissage, de cuisson et de pression pour recueillir l'huile vierge appelée « huile de pression » (Figure 2-3). La deuxième partie de l'huile, appelée « huile d'extraction » est

extraite du gâteau par un solvant organique (l'hexane en général). Les huiles de pression et d'extraction peuvent contenir des composés nuisibles à leur qualité. Ces impuretés sont éliminées lors de l'étape de raffinage afin de rendre les huiles propres à la consommation.

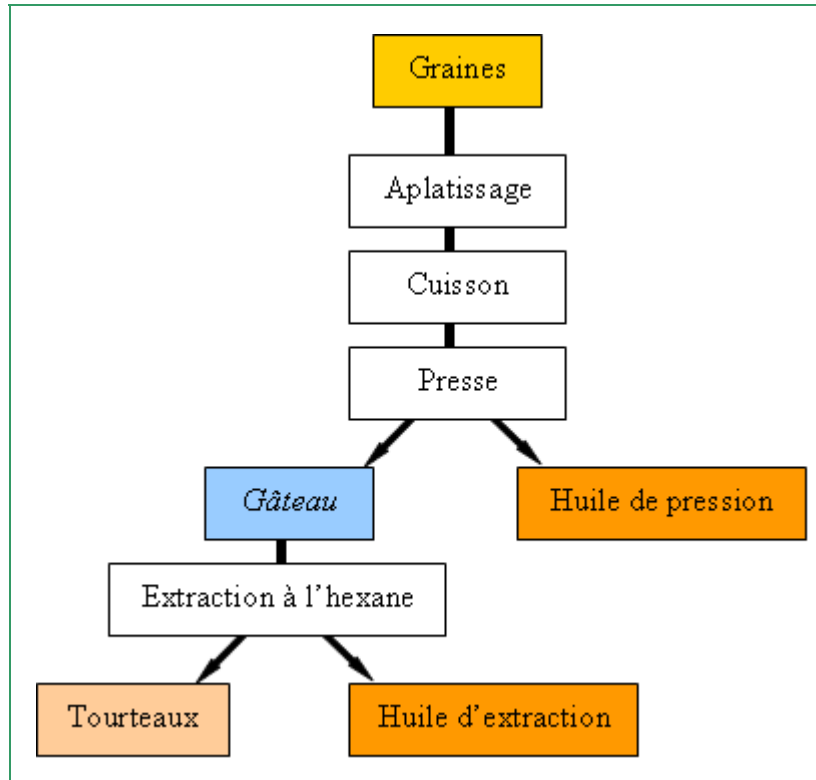


Figure 2-3 : Procédé de production des huiles végétales.

#### I.1.4. Les débouchés des huiles de tournesol

La valorisation de l'huile de tournesol oléique intervient dans le contexte actuel du développement de la chimie du végétal qui vise à réduire la dépendance aux ressources fossiles et à diminuer les émissions de gaz à effet de serre.

L'huile de tournesol oléique ou non est doublement valorisée : majoritairement dans le domaine alimentaire (alimentation humaine et animale) et dans une moindre mesure dans des secteurs techniques (18%) (Figure 2-4).

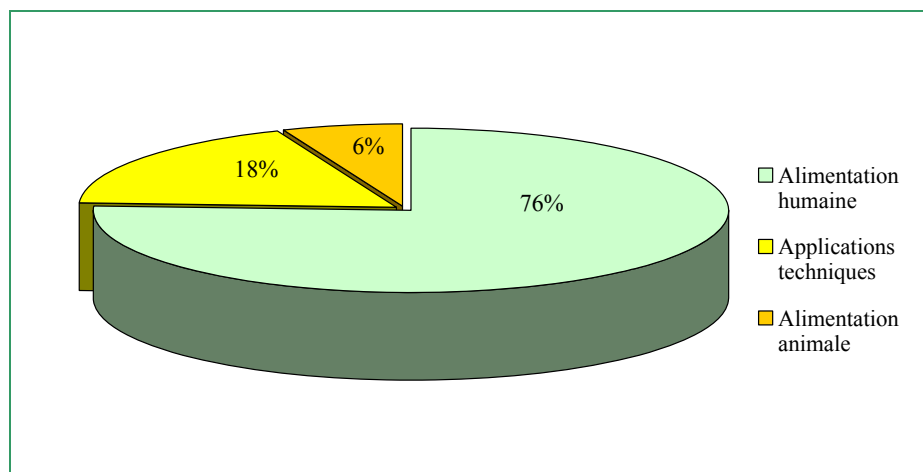


Figure 2-4 : Valorisation de l'huile de tournesol classique et oléique <sup>[146]</sup>.

L'huile de tournesol classique est riche en acides gras polyinsaturés, et notamment en acide linoléique (Oméga 6), alors que l'huile de tournesol oléique est riche en acides gras mono-insaturés, tel que l'acide oléique (Oméga 9). Leur teneur en acides gras essentiels, en tocophérols (vitamine E, antioxydants) et en phytostérols (anti-cholestérolémiants), leur confère des qualités nutritives appréciées de l'industrie agroalimentaire <sup>[147]</sup>. Elles constituent une bonne alternative aux huiles hydrogénées en tant qu'huiles de fritures (ménagères ou industrielles), ou margarines et en substitut (huile d'olive, beurre de cacao) <sup>[148]</sup>.

Les deux types d'huile de tournesol présentent également des propriétés recherchées pour des applications industrielles telles que les biolubrifiants, les biosolvants ou les matériaux. Dans certains cas, elles sont directement formulées avec des additifs (huiles de tronçonneuse, huile de coupe, agent décoffrant...), ou bien entrent en jeu dans la préparation d'esters oléochimiques (fluides hydrauliques, solvants), ou de polymères (polyesters) <sup>[148]</sup>.

## I.2. Production de l'acide oléique

Rappelons que l'acide oléique, ou acide *cis*-octadéc-9-énoïque (C18:1), est un acide gras de 18 atomes de carbone possédant une insaturation C=C en position 9. Les huiles les plus riches en acide oléique sont l'huile de tournesol oléique (environ 80%), d'olive (65% - 85%) et de colza (50% - 65%) (Figure 2-5).



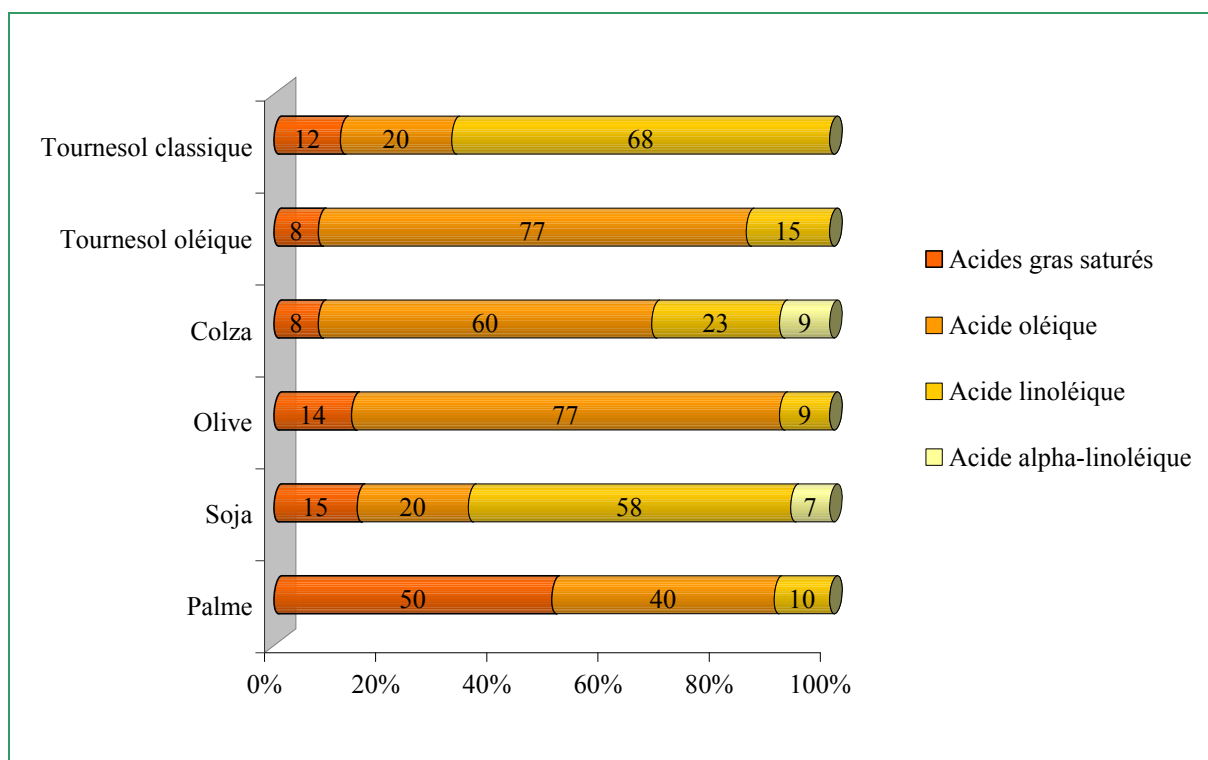


Figure 2-5 : Composition en acides gras de différentes huiles végétales.

De par sa double liaison, l'acide oléique libre se révèle être une biomolécule intéressante pour la chimie. Sa transformation par voie biologique ou chimique offre la possibilité d'obtenir un large panel de bioproduits à haute valeur ajoutée. Les transformations chimiques les plus courantes sont : l'estérification, la dimérisation, la scission oxydative, l'époxydation, la mono- ou dihydroxylation. L'acide oléique est donc une matière première disponible et adaptée à l'élaboration de synthons d'origine renouvelable. Les acides gras comportant moins de 12 atomes de carbone étant peu disponibles à l'état naturel, leur synthèse à partir de l'acide oléique semble judicieuse dans le contexte actuel.

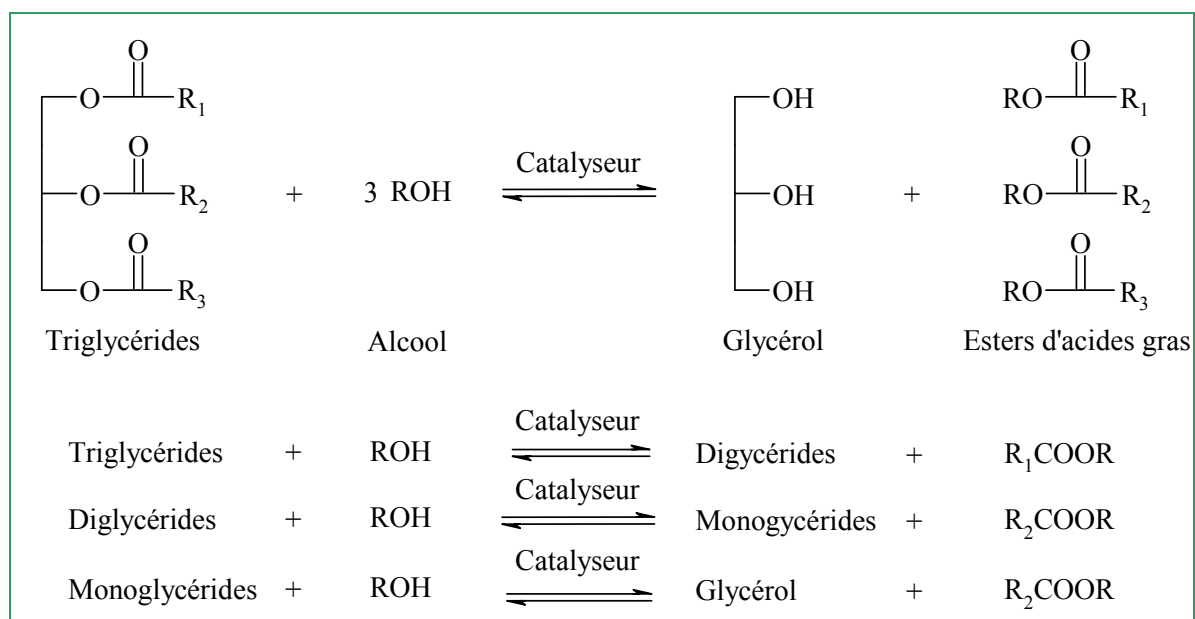
Les acides gras proviennent essentiellement des triglycérides présents dans les huiles végétales. Les principaux procédés industriels de transformation des huiles végétales en esters d'acides gras ou en acides gras sont la transestérification et l'hydrolyse.

### I.2.1. Transestérification des huiles végétales

La transestérification consiste à faire réagir l'huile végétale (triglycérides) et un alcool de chaîne courte pour produire des esters d'acides gras et du glycérol comme co-produit (Figure 2-6). Cette réaction se décompose en trois étapes consécutives et réversibles : la première étape est la conversion des triglycérides en diglycérides. Elle est suivie de la

formation des monoglycérides, qui sont finalement transformés en glycérol. A chaque étape, une mole d'esters d'acides gras est produite.

Différents types de catalyses homogènes ou hétérogènes peuvent être utilisés pour mener la réaction de transestérification d'une huile végétale : des catalyseurs acides <sup>[149]</sup>, des bases organiques (amines, pyridine) <sup>[150]</sup> ou ioniques (soude, potasse, alcanolates) <sup>[151-153]</sup>, des enzymes <sup>[154]</sup>, des oxydes métalliques <sup>[155, 156]</sup>, des zéolithes, ou des résines échangeuses d'ions <sup>[157]</sup>. Parmi ces catalyseurs, les alcanolates et les hydroxydes alcalins sont les plus efficaces et les plus utilisés industriellement <sup>[158]</sup>. Les réactions se déroulent en général au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool et à pression atmosphérique.



**Figure 2-6 :** Transformation des triglycérides en esters d'acides gras par transestérification.

L'application industrielle de la transestérification est la synthèse d'esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) ou d'esters éthyliques d'huile végétale (EEHV). Les EMHV sont principalement utilisés comme biocarburant (biodiesel) mais sont également exploités comme biolubrifiants et biosolvants, par exemple dans des formulations de pesticides et adjuvants phytosanitaires, ou dans des produits de nettoyage. Les EEHV sont plutôt produits pour des applications alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques.

Industriellement, l'acide oléique est obtenu par hydrolyse de l'huile de tournesol oléique et hautement oléique.

### I.2.2. Hydrolyse des huiles végétales

L'hydrolyse des triglycérides permet la formation d'acides gras et de glycérol (Figure 2-7). Industriellement, la réaction est réalisée sous des pressions variant de 20 à 60 bars et à des températures élevées (250 °C). Les catalyseurs les plus utilisés sont les catalyseurs enzymatiques (lipases) <sup>[159]</sup> ou des catalyseurs chimiques alcalins <sup>[160]</sup>.

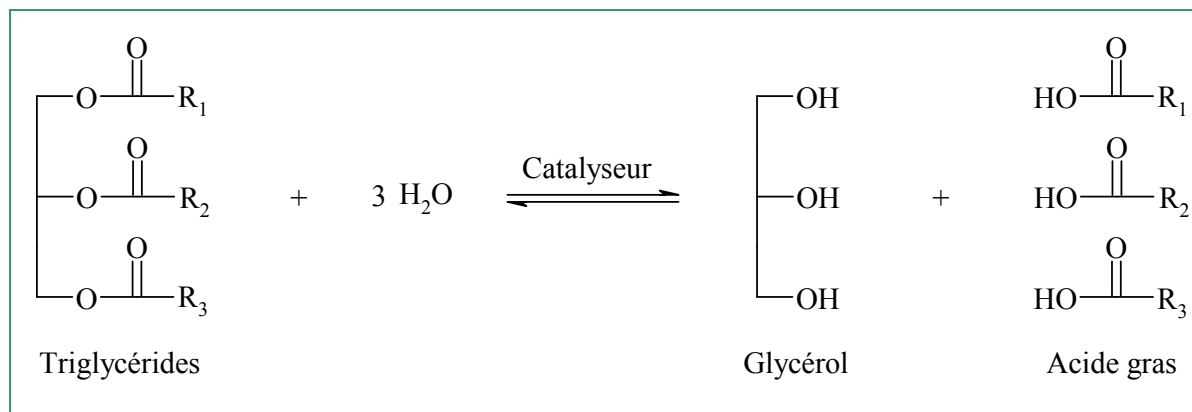


Figure 2-7 : Transformation des triglycérides par hydrolyse.

Comme pour la transestérification, le glycérol est un produit secondaire, principalement utilisé dans l'industrie agroalimentaire (additif alimentaire E422) <sup>[161]</sup>, pharmaceutique et cosmétique (savon) ou pour la préparation de la nitroglycérine (polymère filmogène). D'autres valorisations du glycérol par transformation chimique ont permis d'identifier de nouveaux débouchés qui renforcent la compétitivité de ces filières oléochimiques. Citons les exemples :

- le carbonate de glycérol en monomère pour la synthèse de polymères <sup>[162]</sup>,
- les monoglycérides en tant qu'émulsifiants <sup>[163]</sup>,
- les oligoglycérols en tant que lubrifiants <sup>[164]</sup>.

### I.2.3. Mise en œuvre de l'hydrolyse de l'huile de tournesol oléique

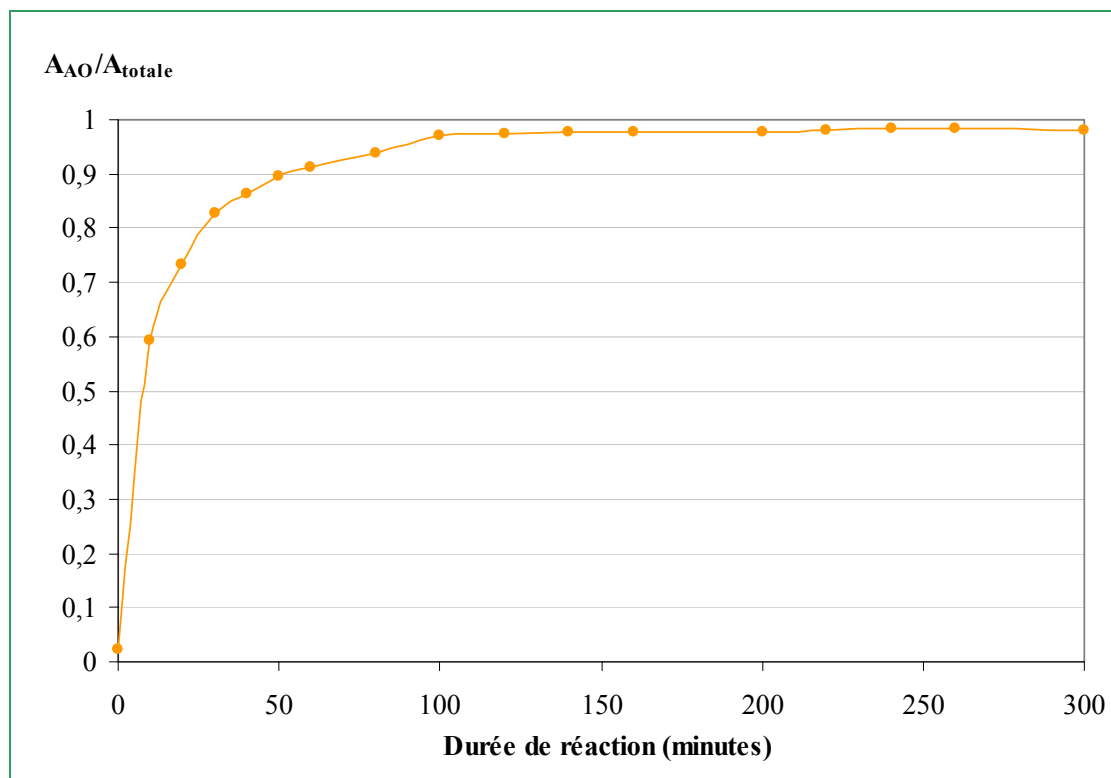
Dans cette partie, est présentée l'étape préliminaire de production de l'acide oléique que nous avons utilisé par la suite pour les réactions de scission oxydative.

Pour synthétiser l'acide oléique, nous avons travaillé à partir de l'huile de tournesol hautement oléique provenant des graines fournies par ARTERRIS et dont la trituration a été effectuée par un Centre Technique Industriel, l'ITERG à Pessac (France).

Sa composition massique a été déterminée grâce à la méthode de dosage des acides gras décrite dans le chapitre IV. Le profil en acides gras de l'huile est donné dans le Tableau

4-4 (chapitre IV). L'huile de tournesol hautement oléique est donc composée majoritairement d'acide oléique à 87,6% et d'autres acides dans des proportions moindres.

L'hydrolyse de cette huile a été réalisée par voie enzymatique avec une lipase industrielle (*Candida Cylindracea*) à 40 °C pendant 5 heures, dans un réacteur batch [159]. Un suivi cinétique de l'hydrolyse de l'huile en fonction du temps a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (Figure 2-8). Pour chaque échantillon prélevé, l'aire relative de l'acide oléique a été déterminée.



**Figure 2-8 :** Suivi cinétique de l'hydrolyse de l'huile de tournesol au cours du temps, à 40 °C et sous agitation mécanique de 3000 tr.min<sup>-1</sup>.  $A_{totale} = A_{AO} + A_{monoglycérides} + A_{diglycérides} + A_{triglycérides}$ .

L'évolution de la composition du milieu réactionnel de la réaction d'hydrolyse de l'huile de tournesol au cours du temps montre que la proportion d'acide oléique dans le milieu se stabilise au bout de 120 minutes. De plus, le taux de conversion du triglycéride oléique (référéncé T54 car ses chaînes grasses possèdent 54 atomes de carbones) est total en 100 minutes.

Deux lots d'acide oléique ont ainsi été obtenus avec les compositions massiques suivantes :

- Lot 1 : acide oléique (87,6%), acide linoléique (4,7%), acide palmitique (3,5%), acide stéarique (3,1%) et autres acides gras insaturés (1,1%).
- Lot 2 : acide oléique (84,0%), acide linoléique (4,3%), acide palmitique (3,2%), acide stéarique (2,1%) et autres acides gras insaturés (6,4%).

Le lot 1 a été utilisé pour les différents essais de scission oxydative présentés en catalyse homogène, alors que le lot 2 a été utilisé pour les expériences en catalyse hétérogène.

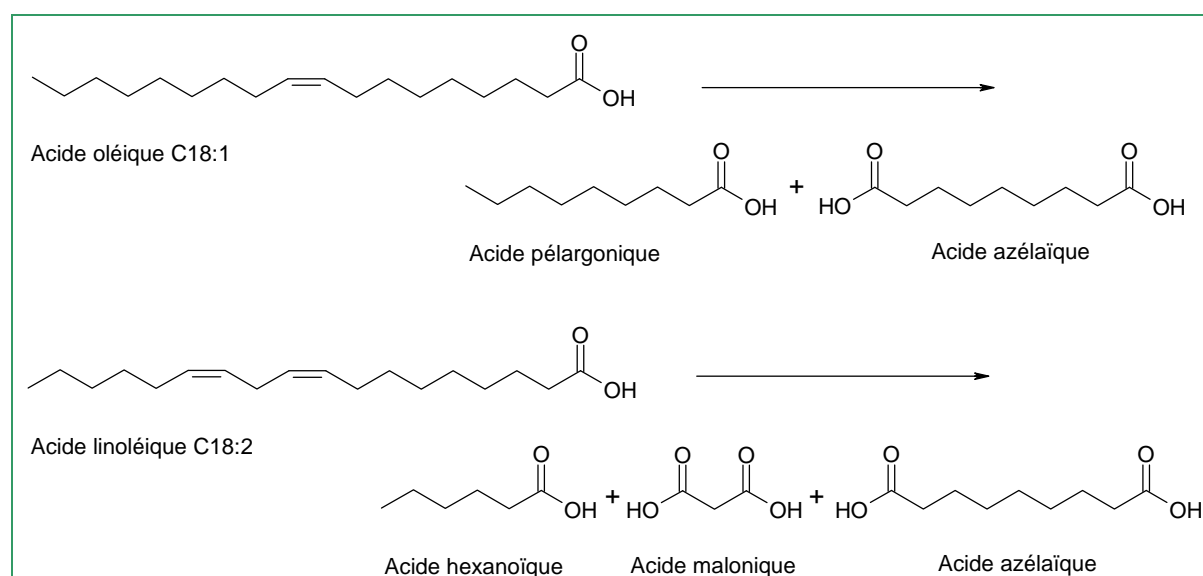
## II. Etude de la scission oxydative de l'acide oléique

Pour répondre à un objectif de réduction des impacts environnementaux, nous avons choisi de travailler avec de l'eau oxygénée comme oxydant, sans introduire de solvant organique dans le milieu réactionnel. L'ensemble de cette étude a été réalisé pour déterminer les conditions les plus favorables à la scission oxydative de l'acide oléique en acides pélargonique et azélaïque.

### II.1. Détermination du taux de conversion d'acide oléique et des rendements en acides

Les calculs du taux de conversion de l'acide oléique et des rendements en acide pélargonique (monoacide) et acide azélaïque (diacide) doivent tenir compte des caractéristiques de notre matière première d'origine végétale, à savoir la teneur en acide oléique et le devenir des autres acides gras au cours du processus d'oxydation.

En effet, l'acide palmitique et l'acide stéarique ne vont pas réagir avec le système oxydant car ils ne possèdent pas de double liaison. En revanche, l'acide linoléique (C18:2) peut être oxydé et clivé en un monoacide (acide hexanoïque) et en deux diacides (acide azélaïque et acide malonique) (Figure 2-9).



**Figure 2-9** : Scission oxydative de l'acide oléique et de l'acide linoléique.

Le calcul du taux de conversion de l'acide oléique  $\chi_{AO}$  (%) est effectué à l'instant final f selon la formule :

**Equation 2-1 :**

$$\chi_{AO} = \left( \frac{n_{AO}^i - n_{AO}^f}{n_{AO}^i} \right) \times 100$$

$n_{AO}^i$  : Nombre de mole initial de l'acide oléique (mmol)

$n_{AO}^f$  : Nombre de mole final de l'acide oléique (mmol)

Le rendement en acide pélargonique  $Y_{AP}$  (%) est exprimé à l'instant final f par l'équation suivante :

**Equation 2-2 :**

$$Y_{AP} = \left( \frac{n_{AP}^f}{n_{AO}^i} \right) \times 100$$

$n_{AO}^i$  : Nombre de mole initial de l'acide oléique (mmol)

$n_{AP}^f$  : Nombre de mole final de l'acide pélargonique (mmol)

L'oxydation de l'acide linoléique, générant aussi de l'acide azélaïque, est prise en compte lors du calcul du rendement  $Y_{AA}$  (%) de cet acide qui s'exprime ainsi à l'instant final f :

**Equation 2-3 :**

$$Y_{AA} = \left( \frac{n_{AA}^f}{n_{AO}^i + n_{AL}^i} \right) \times 100$$

$n_{AO}^i$  : Nombre de mole initial de l'acide oléique (mmol)

$n_{AL}^i$  : Nombre de mole initial de l'acide linoléique (mmol)

$n_{AA}^f$  : Nombre de mole final de l'acide azélaïque (mmol)

Les équations de calculs du taux de conversion (Equation 2-1) et des rendements en mono- et diacides sont valables pour tous les résultats obtenus dans ce manuscrit (Equation 2-2, Equation 2-3).

## II.2. Essais préliminaires

Dans un premier temps, nous avons testé des catalyseurs répertoriés dans la littérature et connus pour réaliser la scission oxydative d'alcènes avec l'eau oxygénée. Il s'agit de

métaux, d'oxydes métalliques ou de complexes métalliques qui sont généralement utilisés en présence d'un solvant organique <sup>[74, 165]</sup> ou pour des substrats autres que l'acide oléique <sup>[95]</sup>.

Les essais de scission oxydative de l'acide oléique ont été réalisés en réacteur batch à 85 °C pendant 5 heures sous agitation mécanique (400 tr.min<sup>-1</sup>). Dans chaque cas, ils impliquent 5 équivalents en eau oxygénée et 0,01 équivalent de catalyseur. Le taux de conversion de l'acide oléique et les rendements en mono- et diacides sont déterminés et présentés dans le [Tableau 2-1](#).

**Tableau 2-1** : Scission oxydative de l'acide oléique avec l'eau oxygénée en fonction du catalyseur.

Catalyseur	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .nH <sub>2</sub> O	99,9	8,6	8,4
MoO(O <sub>2</sub> )[C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	73,5	1,9	2,0
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .nH <sub>2</sub> O	100,0	5,3	4,5
WO <sub>3</sub>	98,6	23,5	28,3
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	37,7	2,6	4,4
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	24,5	0,5	1,1
Ta	65,4	6,2	5,2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,9	1,6	1,8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur alumine	84,5	1,9	1,4
ZrO <sub>2</sub>	35,4	0,9	0,9
OsO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	99,9	15,2	15,2

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol, 1 éq.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 325,0 mmol, 5éq.), catalyseur (0,65 mmol, 0,01 éq.), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> : l'acide formique est additionnée à l'eau oxygénée pour former *in-situ* l'acide performique.

Les expériences avec ces catalyseurs usuels ne conduisent que partiellement à la scission oxydative de l'acide oléique avec des rendements inférieurs à 20% et des taux de conversion variables compris entre 20% et 100%. Dans la plupart des essais, nous avons détecté la présence de produits intermédiaires tels que les aldéhydes, le diol ou l'époxyde, ce qui est conforme au mécanisme proposé dans la littérature (voir [Chapitre I](#)).

En l'absence de propriétés de transfert de phase ou de milieu organisé en émulsion, le contact entre l'oxydant en phase aqueuse et le substrat (acide oléique) en phase organique n'est pas favorisé et semble pénaliser les rendements en mono- et diacides. En effet, l'acide oléique et l'eau oxygénée forment un milieu biphasique, qui ne facilite pas le transfert de l'oxygène de la phase aqueuse vers la phase organique.

En conclusion, il apparaît qu'en l'absence d'émulsion ou de propriétés de transfert de phase, les catalyseurs testés sont peu performants. Par conséquent, ils ne seront pas retenus pour la suite de notre étude.

### II.3. Scission oxydative d'acide oléique en catalyse par transfert de phase

Pour résoudre le problème de la mise en contact des réactifs, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que Venturello et coll. avaient testé un catalyseur de transfert de phase  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  (avec  $Q^+ = MeN(n-C_8H_{17})_3^+$  [134],  $(C_6H_{13})_4N^+$  [127],  $(C_8H_{17})_3NCH_3^+$  [117]) dont la structure est rappelée Figure 2-13. Ce complexe, sous sa forme peroxy, présente l'avantage de pouvoir transférer l'oxygène de l'oxydant (eau oxygénée) vers la phase organique. Les peroxy-complexes de tungstène sont habituellement synthétisés avant la réaction [62] (méthode a, *ex-situ*), ou bien *in-situ* avec un solvant pour la réaction d'époxydation [140].

#### II.3.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la production d'acides azélaïque et pélargonique

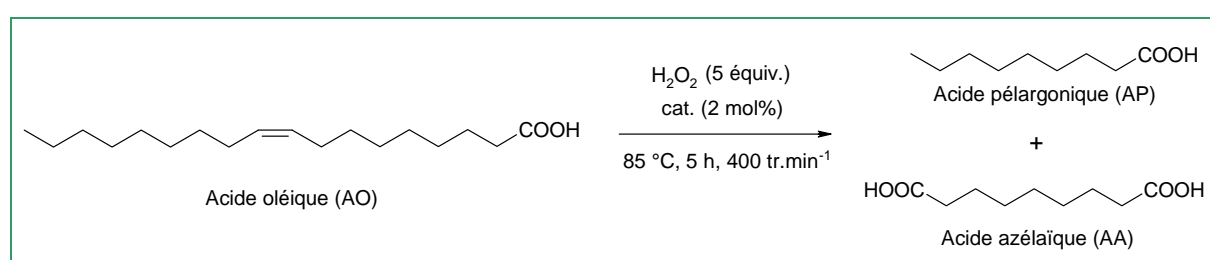
##### II.3.1.1. Influence de la nature du catalyseur pour la préparation *in-situ* des peroxy-complexes

Différents sels d'ammonium quaternaire ont été testés pour préparer *in-situ* les peroxy-complexes à base de tungstène  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  :

- $n-Bu_4N^+, Cl^-$  (catalyseur **A**),
- $C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})^+, Cl^-$  (catalyseur **B**),
- $MeN(n-C_8H_{17})_3^+, Cl^-$  (aliquat 336) (catalyseur **C**),
- $(n-C_8H_{17})_4N^+, Cl^-$  (catalyseur **D**).

Les conditions expérimentales de synthèse des peroxy-complexes *in-situ* (méthode b) sont rassemblées dans la partie expérimentale (Chapitre IV). Le système acide oléique/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalyseur, défini avec le *ratio* molaire 1/5/0,02 est mis en œuvre dans un réacteur batch à 85 °C (Figure 2-10). Les dérivés d'acides gras sont ensuite extraits à froid (T < 4 °C) avec de l'acétate d'éthyle. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 2-2.





**Figure 2-10** : Scission oxydative de l'acide oléique avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

- Une expérience témoin, en l'absence de sels d'ammonium quaternaire, présente un taux de conversion de l'acide oléique médiocre et de faibles rendements en acides azélaïque et pélargonique (Tableau 2-2). Les analyses en chromatographie en phase gazeuse (CPG) confirment la présence de produits intermédiaires connus<sup>[62]</sup> tel que les aldéhydes, le diol ou l'époxyde formés au niveau de la double liaison de l'acide oléique. Ces intermédiaires résultent d'une oxydation partielle de l'acide oléique. Cette expérience montre qu'un catalyseur de transfert de phase est nécessaire pour mener à bien la réaction d'oxydation jusqu'à la scission.

**Tableau 2-2** : Activité catalytique des différents peroxy-complexes sur le clivage oxydatif d'AO.

Catalyseur	X <sup>-</sup>	$\chi_{\text{AO}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)
-	-	38,1	1,8	2,2
<b>A</b>	Cl <sup>-</sup>	100,0	77,6	80,9
<b>B</b>	Cl <sup>-</sup>	100,0	81,5	86,1
<b>C</b>	Cl <sup>-</sup>	100,0	75,7	80,7
<b>D</b>	Cl <sup>-</sup>	100,0	73,2	76,5

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol, 1 éq.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 325,0 mmol, 5 éq.), catalyseur (0,65 mmol, 0,01 éq.), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

- Dans tous les cas, la formation de  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  à partir de  $\text{Q}^+, \text{X}^-$  comme catalyseur de transfert de phase permet la conversion complète de l'acide oléique (Tableau 2-2), ce qui démontre que le nouveau catalyseur (sous forme peroxy) intervient également comme co-oxydant (Figure 2-11).

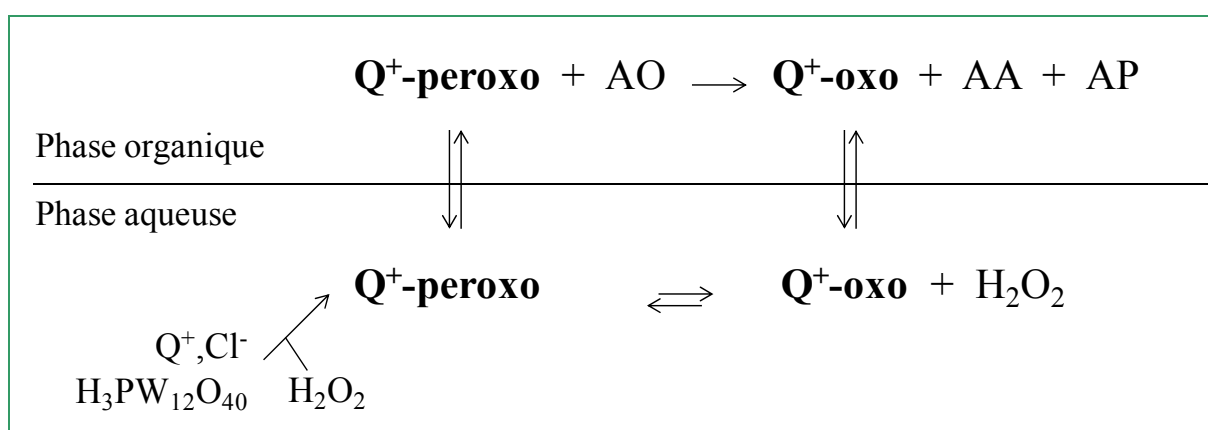


Figure 2-11 : Transfert de l'oxygène vers la phase organique par le catalyseur de transfert de phase.

On constate également que tous les catalyseurs de transfert de phase conduisent à des rendements supérieurs à 73% et 76%, respectivement pour l'acide azélaïque et l'acide pélargonique.

- Au cours de la réaction, on observe la formation d'une émulsion stable ; la présence d'acides gras connus (par exemple, acide palmitique et stéarique) pour leur pouvoir tensioactif<sup>[49]</sup>, contribue à la stabilité de l'émulsion. Le milieu, ainsi émulsionné, augmente la surface de contact entre le substrat en phase organique et l'oxydant en phase aqueuse, ce qui expliquerait les rendements obtenus. En outre, parmi ces expériences, les meilleurs rendements sont observés avec le catalyseur **B**, qui présente des propriétés émulsifiantes accrues capables de favoriser le contact entre les deux phases. De plus, le cation ammonium quaternaire du catalyseur **B** est très accessible grâce à la structure plane du groupement pyridinium, ce qui lui permet de transférer efficacement le peroxy-anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  en phase organique<sup>[129]</sup> (Figure 2-12).

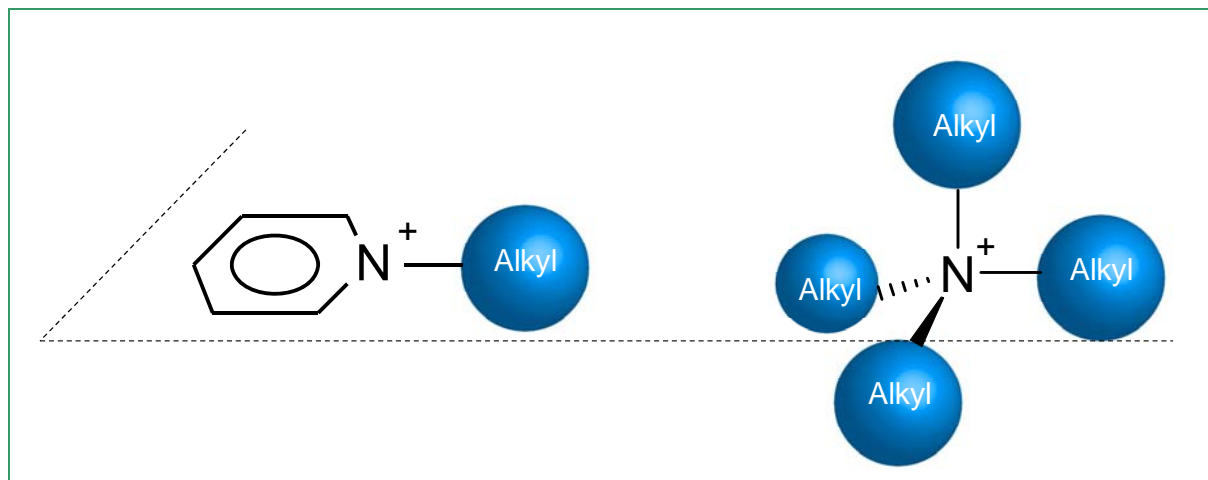


Figure 2-12 : Géométrie spatiale des sels d'ammonium quaternaire Q<sup>+</sup> avec (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>R) et (N<sup>+</sup>R<sub>4</sub>).

- Par ailleurs, nous remarquons que, pour une même expérience, les rendements en acides azélaïque et pélargonique sont légèrement différents, alors qu'ils devraient être identiques en raison de la stœchiométrie de la réaction. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces résultats :

- La structure chimique des acides formés :

L'acide azélaïque présente deux fonctions acides carboxyliques alors que l'acide pélargonique n'en possède qu'une. Ils sont susceptibles de réagir différemment selon des réactions secondaires possibles, au cours de la réaction de clivage (oxydation, oligomérisation...).

- La solubilité en phase aqueuse et en phase organique :

L'acide azélaïque est partiellement soluble en phase aqueuse à température ambiante (2,4 g.L<sup>-1</sup> à 20 °C [15]) alors que l'acide pélargonique ne l'est pratiquement pas (0,2 g.L<sup>-1</sup> à 25 °C). Ce comportement différent influe nécessairement sur le taux de récupération des acides, lors du traitement post-réactionnel.

- L'oxydation de l'acide linoléique :

La différence des rendements en acides azélaïque et pélargonique peut s'expliquer par le fait que les acides linoléique et oléique n'ont pas la même réactivité vis-à-vis de notre système oxydant en raison de la différence numérique de doubles liaisons. Nous verrons ultérieurement (§II.4.1) que l'acide azélaïque, résultant de la scission oxydative de l'acide linoléique (présent initialement dans notre milieu d'acides gras) est plus difficile à obtenir.

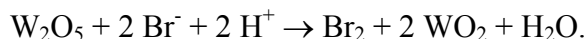
- Enfin, l'influence du contre-ion X<sup>-</sup> du sel d'ammonium quaternaire sur la réaction de scission oxydative de l'acide oléique a été étudiée en substituant l'atome de chlore par le brome pour le catalyseur **A** (Tableau 2-3).

**Tableau 2-3** : Activité catalytique des différents peroxy-complexes sur le clivage oxydatif d'AO.

Catalyseur	X <sup>-</sup>	χ <sub>AO</sub> (%)	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)
A	Cl <sup>-</sup>	100,0	77,6	80,9
A	Br <sup>-</sup>	100,0	71,8	76,2

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol, 1 éq.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 325,0 mmol, 5 éq.), catalyseur (0,65 mmol, 0,01 éq.), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Les rendements des acides azélaïque et pèlargonique sont plus faibles (4-6% de perte) lorsque l'ion bromure est utilisé comme contre-ion. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature <sup>[62]</sup> et peut s'expliquer par le fort pouvoir réducteur de l'ion bromure comparé à celui du chlorure. Ainsi, un sel à base de bromure peut conduire à la décomposition partielle du peroxy-complexe de tungstène selon la réaction suivante :



Ainsi, nous conserverons un contre-ion chlorure  $\text{Cl}^-$  associé à l'ion ammonium quaternaire pour toute la suite de l'étude.

### II.3.1.2. Effet de la préparation du catalyseur

L'étude précédente propose un protocole opératoire pour préparer *in-situ* le peroxy-complexe de tungstène, sans faire appel à un solvant organique, ce qui à notre connaissance n'a jamais été décrit (**méthode b**). Afin de comparer les résultats de ce mode opératoire à ceux obtenus avec un catalyseur préparé avant la réaction (**méthode a**, *ex-situ*), nous avons décidé de produire les deux peroxy-complexes avec **A** (avec  $\text{Q}^+ = n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ) et **B** (avec  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})^+$ ) *ex-situ* à partir des sels d'ammonium quaternaire correspondants, de l'acide tungstophosphorique et de l'eau oxygénée. Les catalyseurs **C** et **D**, plus difficiles à manipuler de par leur viscosité élevée, n'ont pas été synthétisés.

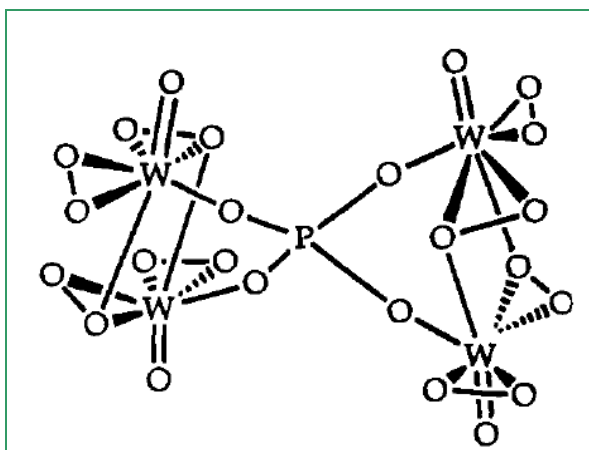


Figure 2-13 : Structure de l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  <sup>[127]</sup>.

Le spectre IR du complexe **A** formé *ex-situ* (Figure 2-14) présentent les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations des liaisons P-O de l'ion  $\text{PO}_4^-$  (1086, 1055  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison W=O (971  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison peroxy O-O (855, 846  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison W-O(O) (592, 522  $\text{cm}^{-1}$ ), et des liaisons C-H au sein du cation  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (2963, 2935, 2875, 738, 651, 575 et 548  $\text{cm}^{-1}$ ).

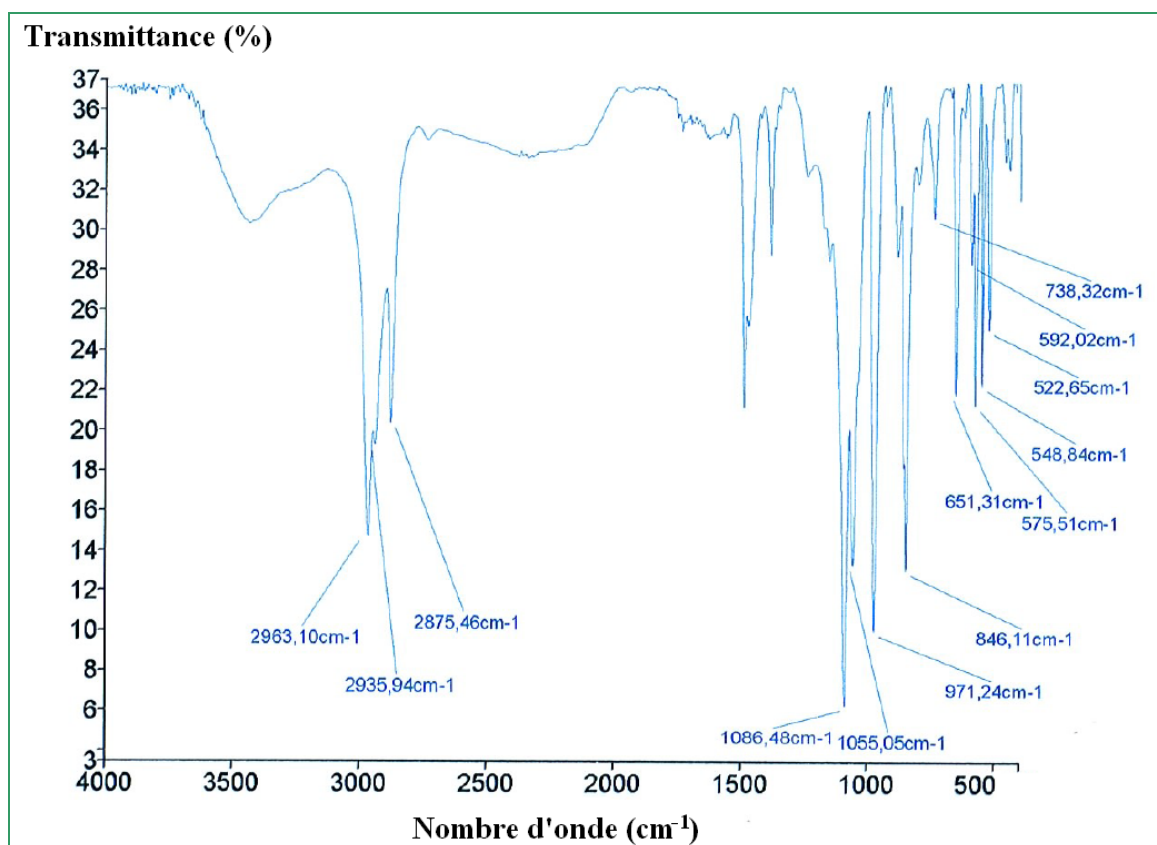


Figure 2-14 : Spectre infrarouge du catalyseur A :  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

De même, le spectre IR du complexe **B** formé *ex-situ* (Figure 2-15) présentent les bandes d'absorption caractéristiques de la vibration des liaisons P-O de l'ion  $\text{PO}_4^-$  (1088, 1061  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison W=O (987  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison peroxy O-O (855, 844  $\text{cm}^{-1}$ ), de la liaison W-O-(O) (592, 526  $\text{cm}^{-1}$ ), et des différentes liaisons C-C et C-H au sein du cation pyridinium  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_3^+$  (3067, 2918, 2850, 1634, 1468, 1176, 773, 721, 683 et 525  $\text{cm}^{-1}$ ).

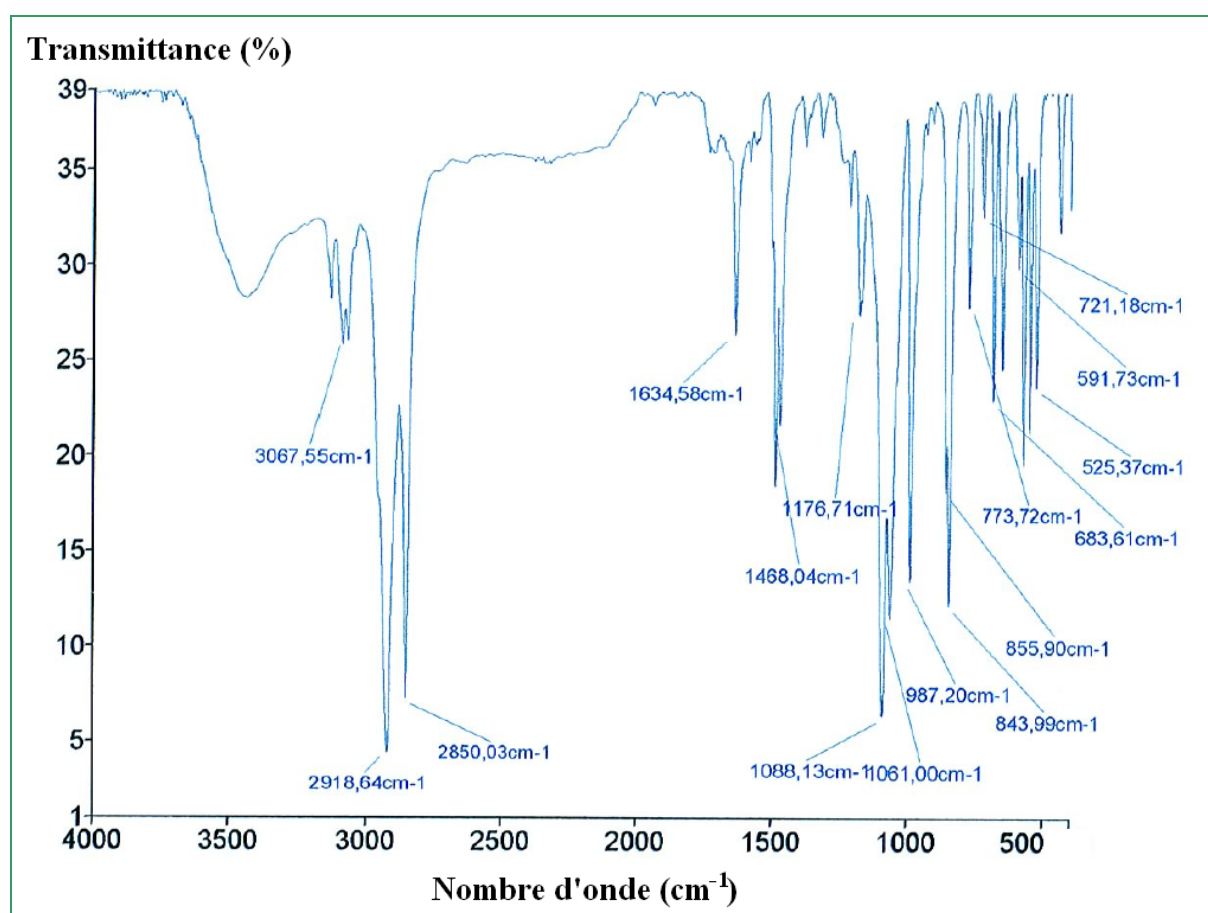


Figure 2-15 : Spectre infrarouge du catalyseur **B** :  $C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .

Les bandes caractéristiques du peroxy-anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  sont presque identiques pour les catalyseurs **A** et **B**. Les différences observées proviennent de l'association du peroxy-anion avec un ion ammonium quaternaire ( $Q^+$ ) différent.

L'activité de ces deux catalyseurs préparés *ex-situ* a été comparée à celle des deux mêmes catalyseurs produits *in-situ* pendant la réaction de scission oxydative de l'acide oléique (Tableau 2-4). Les résultats montrent que les rendements en acides azélaïque et pélargonique augmentent considérablement avec la formation *in-situ* du peroxy-complexe de tungstène (méthode b). Avec le catalyseur **A**, les rendements en acide azélaïque et en acide pélargonique passent respectivement de 52,0% et 57,1% pour une préparation préalable, à une valeur de 77,6% et 80,9% pour une synthèse *in-situ* du catalyseur, soit une augmentation supérieure à 20%. Avec le catalyseur **B**, les rendements en acides azélaïque et pélargonique, respectivement de 70,2% et 75,1% pour une préparation préalable atteignent 81,5% et 86,1% pour une synthèse *in-situ* du catalyseur, ce qui représente un gain de l'ordre de 10%.

**Tableau 2-4** : Influence de la préparation du catalyseur sur le clivage oxydatif de l'acide oléique.

Catalyseur	Préparation du catalyseur	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)
<b>A</b>	a	52,0	57,1
<b>A</b>	b	77,6	80,9
<b>B</b>	a	70,2	75,1
<b>B</b>	a*	68,0	73,3
<b>B</b>	b	81,5	86,1

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur (1,2 mmol), 5 h, 85°C, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

a\* : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (420,0 mmol, 30%).

Afin de comprendre ces résultats, plusieurs expériences ont été réalisées. Préalablement, la quantité d'eau oxygénée consommée pour la préparation du catalyseur par la **méthode a** est déterminée par titration de la quantité d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restante dans le filtrat aqueux : 120 mmol d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont nécessaires pour préparer 1,2 mmol de catalyseur. Dans le cas de la **méthode b**, une quantité totale de 650 mmol d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325 mmol pour former *in-situ* le catalyseur + 325 mmol d'oxydant) est ajoutée au milieu réactionnel. A la fin de la réaction, la quantité d'oxydant n'ayant pas réagi, déterminée par titration, est de 110 mmol. Comme 120 mmol semblent consommées pour former le catalyseur (cf. **méthode a**), cela signifie que 420 mmol (6,5 équ.) participent à la réaction d'oxydation proprement dite. Par conséquent, la **méthode a** (5 équ.) semble apporter une quantité insuffisante d'eau oxygénée, expliquant peut-être les rendements plus faibles.

C'est pourquoi, une nouvelle expérience avec une quantité d'eau oxygénée plus importante (420,0 mmol, 6,5 équ.) a été réalisée. Cet essai est symbolisé par la **méthode a\*** dans le **Tableau 2-4**. Les résultats obtenus montrent que même avec une quantité plus élevée en eau oxygénée, la méthode de formation *ex-situ* du catalyseur est moins performante que la méthode de formation *in-situ*.

Il est connu que plusieurs peroxopolyoxocomplexes de tungstène catalytiquement actifs ou inactifs peuvent être formés *in-situ* [166]. Des travaux réalisés par différents chercheurs dans le domaine montrent la présence en solution de complexes catalytiques dans un état polynucléaire, soit binucléaire (W<sub>2</sub>) ou quadrinucléaire (W<sub>4</sub>), en fonction des conditions de préparation [141, 167, 168]. Des analyses en spectrométrie <sup>31</sup>P et <sup>183</sup>W indiquent la présence d'un mélange de plusieurs anions : [PWO<sub>q</sub>]<sup>δ-</sup>, [PW<sub>2</sub>O<sub>p</sub>]<sup>α-</sup>, [PW<sub>3</sub>O<sub>n</sub>]<sup>β-</sup>, [PW<sub>4</sub>O<sub>m</sub>]<sup>γ-</sup> formés *in-situ* à partir du système H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.yH<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de *ratio* [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[W] = 7/1. Par exemple, Pai et coll. ont pu isoler la forme Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} solide par filtration [62], alors qu'en phase aqueuse on peut trouver l'anion binucléaire [W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

En conclusion, il se pourrait que la **méthode b** (*in-situ*) soit plus efficace grâce à la présence en solution de certaines espèces catalytiquement actives.

Cette **méthode b** sera retenue pour la suite de l'étude.

### II.3.1.3. Effet de la température de réaction

L'influence de la température de la réaction a été étudiée pour les trois peroxy-catalyseurs **A**, **B** et **C** préparés *in-situ* (Tableau 2-5, Figure 2-16, Figure 2-17). Le catalyseur **D** a été abandonné de l'étude car il s'est révélé un peu moins performant dans la production d'acides azélaïque et pélargonique (Tableau 2-2).

Les résultats rassemblés dans le Tableau 2-5 montrent que, pour les catalyseurs **A** et **B**, la température optimale de réaction se situe autour de 85 °C, et pour le catalyseur **C**, elle se rapproche de 95 °C. A plus faible température (65 °C), la conversion d'acide oléique n'est pas totale, même après 5 heures de réaction. On observe aussi la présence d'une quantité importante de produits intermédiaires : l'époxyde (1,9%), le diol (< 2%) et les aldéhydes (14%) ainsi que des composés non-identifiés.

Au-delà d'une température de 90-95 °C, on observe une diminution des rendements en produits attendus et intermédiaires. L'oxydation incomplète de l'acide oléique est probablement due à la dégradation du peroxyde d'hydrogène sous l'influence de la température <sup>[169]</sup> et/ou à l'oligomérisation des dérivés formés au cours de l'oxydation. En effet, les analyses de spectrométrie de masse (SM) confirment la présence de produits de poids moléculaires relativement élevés ( $m/z = 316, 332$  et  $376$ ) détectés dans le mélange réactionnel et provenant de l'oligomérisation des acides attendus ou de la formation d'agrégats. Cette réaction secondaire a été mentionnée dans quelques travaux, mais les masses obtenues ne correspondent pas à celles des oligomères identifiés jusqu'à présent dans la littérature <sup>[170]</sup>.

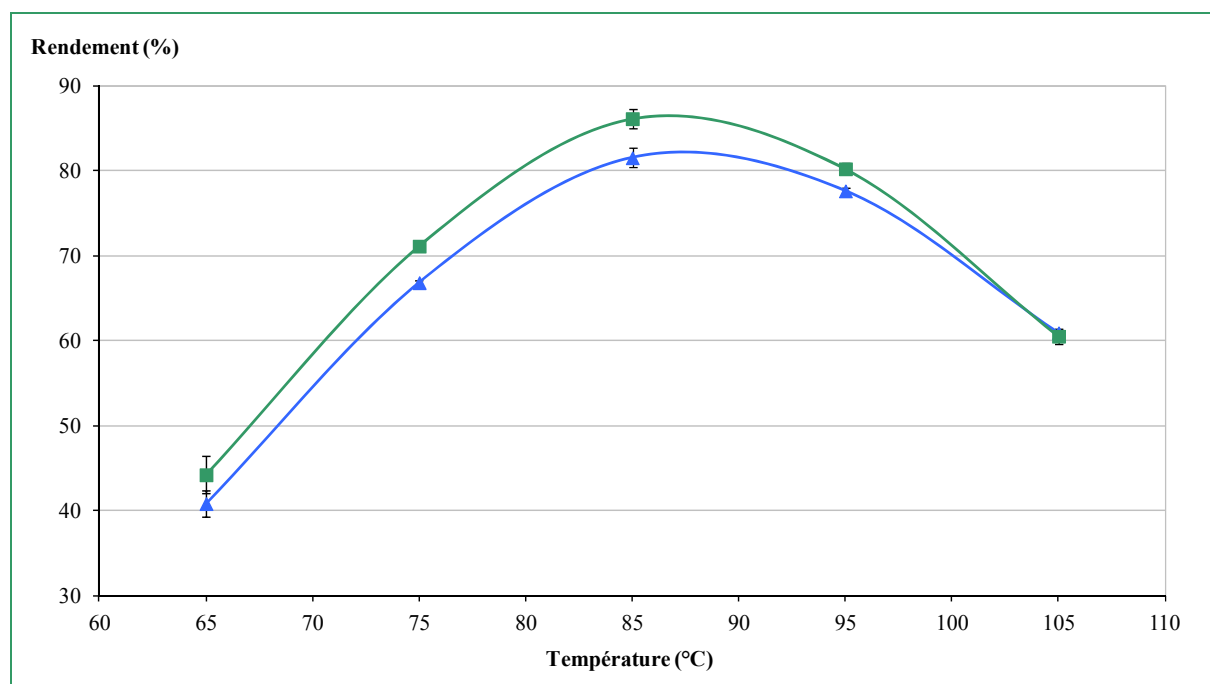


**Tableau 2-5 :** Influence de la température sur le clivage oxydatif de l'AO en présence des catalyseurs **A**, **B** et **C**.

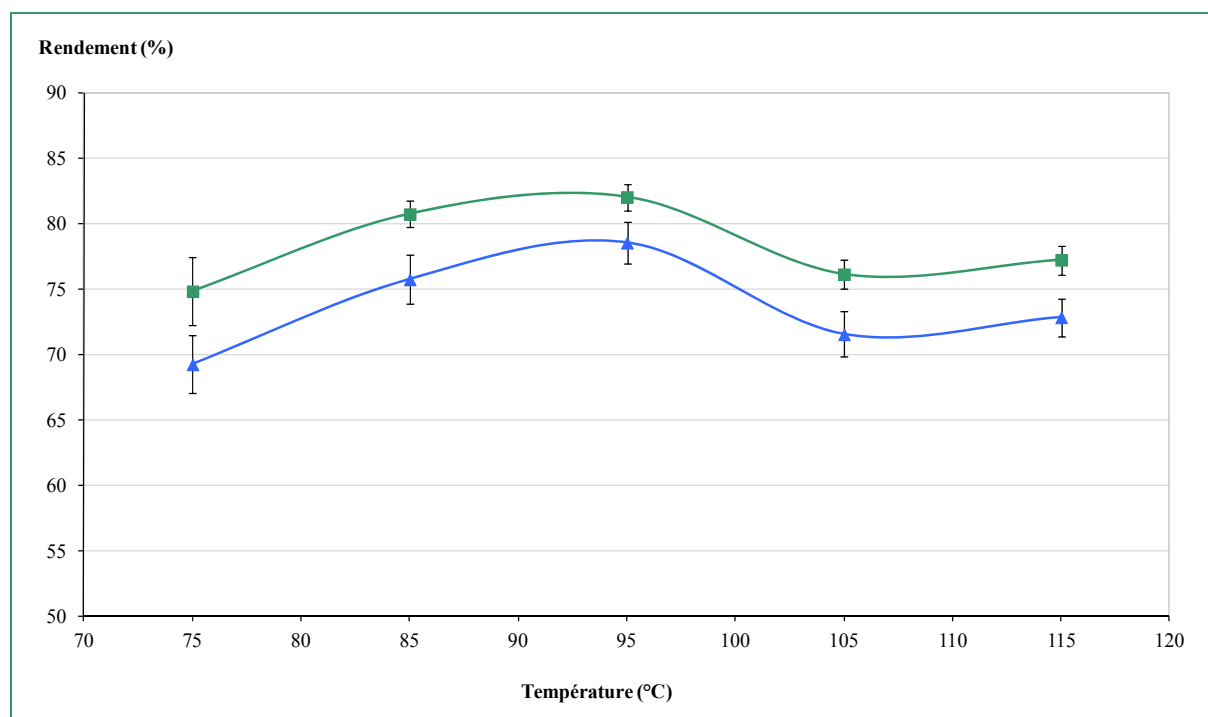
Catalyseur	Température (°C)	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
<b>A</b>	75	100,0	59,2	66,5
<b>A</b>	85	100,0	77,6	80,9
<b>A</b>	95	99,5	65,8	73,3
<b>B</b>	65	96,6	40,8	44,2
<b>B</b>	75	100,0	66,8	71,1
<b>B</b>	85	100,0	81,5	86,1
<b>B</b>	95	100,0	77,6	80,2
<b>B</b>	105	99,3	60,9	60,5
<b>C</b>	75	100,0	69,2	74,8
<b>C</b>	85	100,0	75,7	80,7
<b>C</b>	95	99,8	78,5	82,0
<b>C</b>	105	100,0	71,5	76,1
<b>C</b>	115	100,0	72,8	77,2

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur (1,2 mmol), 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

L'évolution des rendements en acides azélaïque et pélargonique a été établie pour les catalyseurs **B** et **C** respectivement sur la [Figure 2-16](#) et la [Figure 2-17](#). Seules trois températures ont été étudiées pour le catalyseur **A**, ce qui ne nous a pas permis de tracer les courbes représentant l'évolution des rendements en acides en fonction de la température de réaction avec **A**.



**Figure 2-16 :** Etude de l'influence de la température sur les rendements  $Y_{AA}$  (▲),  $Y_{AP}$  (■). Conditions expérimentales : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.



**Figure 2-17 :** Etude de l'influence de la température sur les rendements  $Y_{AA}$  (▲),  $Y_{AP}$  (■). Conditions expérimentales : AO (65,0 mmol),  $H_2O_2$  (325,0 mmol, 30%), catalyseur C (1,2 mmol), 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

A l'issue de cette étude, le catalyseur **B** sera retenu pour les essais ultérieurs car il conduit aux meilleurs rendements en acides lorsqu'il est mis en œuvre à une température de 85 °C.

#### II.3.1.4. Influence de la quantité de catalyseur

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à déterminer la quantité minimale de catalyseur à introduire. Les expériences sont réalisées en utilisant des concentrations de catalyseur comprises entre 1 et 4 %mol, avec un *ratio* molaire de 1/5 pour le système AO/ $H_2O_2$ , et à une température de 85 °C.

Le [Tableau 2-6](#) montre que les meilleurs rendements sont obtenus pour une concentration de catalyseur à 2 %mol. Nous pouvons noter qu'à des concentrations plus élevées, les rendements en acides azélaïque et pélargonique et en produits intermédiaires diminuent. Par exemple, à une concentration catalytique de 4 %mol, on ne détecte plus d'aldéhyde. Par contre, la présence d'oligomères a été mise en évidence par des analyses SM ( $m/z = 332, 689$  et  $861$ ).

**Tableau 2-6** : Influence de la quantité de catalyseur sur le clivage oxydatif de l'acide oléique avec le catalyseur **B**.

Quantité de cata. (%mol)	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)
1	100,0	69,3	68,3	1,6	0,8
2	100,0	81,5	86,1	1,6	1,6
4	100,0	70,9	62,3	0,0	1,1

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B**, 5 h, 85 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Ces résultats indiquent qu'au-delà d'une certaine teneur en catalyseur, la scission oxydative de l'acide oléique en acides est pénalisée au profit de la formation d'oligomères. C'est pourquoi, nous avons choisi de poursuivre cette étude en travaillant avec une quantité de 2 %mol en catalyseur de transfert de phase.

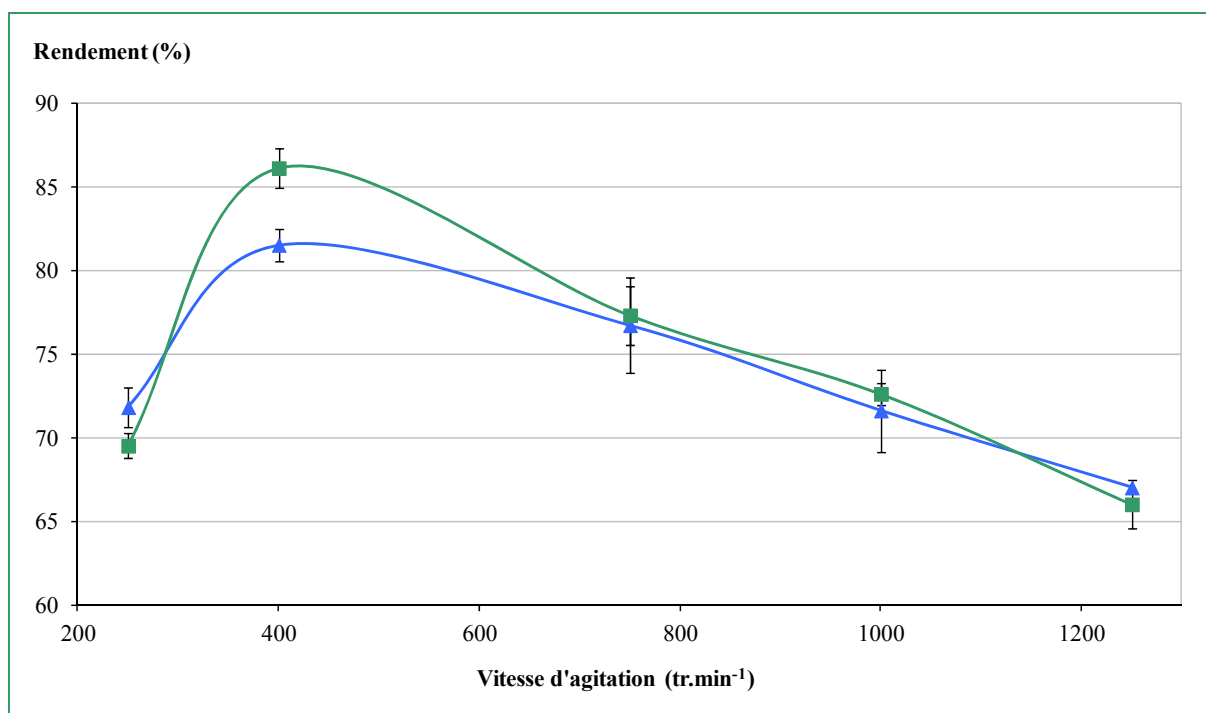
### II.3.1.5. Influence de la vitesse de l'agitation mécanique

L'effet de la vitesse de l'agitation mécanique sur le clivage oxydatif a été étudié pour le système AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (dans un *ratio* molaire de 1/5/0,02) porté à une température de 85 °C pendant 5 heures. Le [Tableau 2-7](#) et la [Figure 2-18](#) rassemblent les résultats obtenus.

**Tableau 2-7** : Influence de la vitesse d'agitation sur le clivage oxydatif d'AO en présence de catalyseur **B**.

Vitesse (tr.min <sup>-1</sup> )	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)
250	100,0	71,8	69,5	1,2	2,1
400	100,0	81,5	86,1	1,6	1,6
750	100,0	76,7	77,3	1,4	0,9
1000	99,6	71,6	72,6	1,1	0,8
1250	99,6	67,0	66,0	1,1	2,0

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 5 h, 85 °C.



**Figure 2-18** : Etude de l'influence de la vitesse d'agitation avec AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 5 h, 85 °C. Y<sub>AA</sub> (▲), Y<sub>AP</sub> (■).

Le profil de la courbe indique qu'il est préférable de maintenir la vitesse d'agitation autour de 400 tr.min<sup>-1</sup>. Pour des vitesses plus élevées, une diminution des rendements en acides est observée. Ce phénomène peut s'expliquer par l'introduction de bulles d'air dans le milieu, diminuant le contact substrat/oxydant. Cette hypothèse est étayée par l'augmentation du volume du milieu réactionnel, observée avec une agitation croissante. La qualité de l'émulsion est entamée.

A une vitesse de rotation inférieure à 300 tr.min<sup>-1</sup>, une diminution des rendements en acides azélaïque et pélagronique est également constatée. En effet, sur cette plage, l'agitation est insuffisante pour améliorer la surface de contact entre l'acide oléique (phase organique) et l'oxydant (phase aqueuse).

Une vitesse d'agitation de 400 tr.min<sup>-1</sup> sera donc retenue afin de former une émulsion efficace pour le transfert des espèces, tout en assurant une décantation assez rapide des deux phases en fin de réaction.

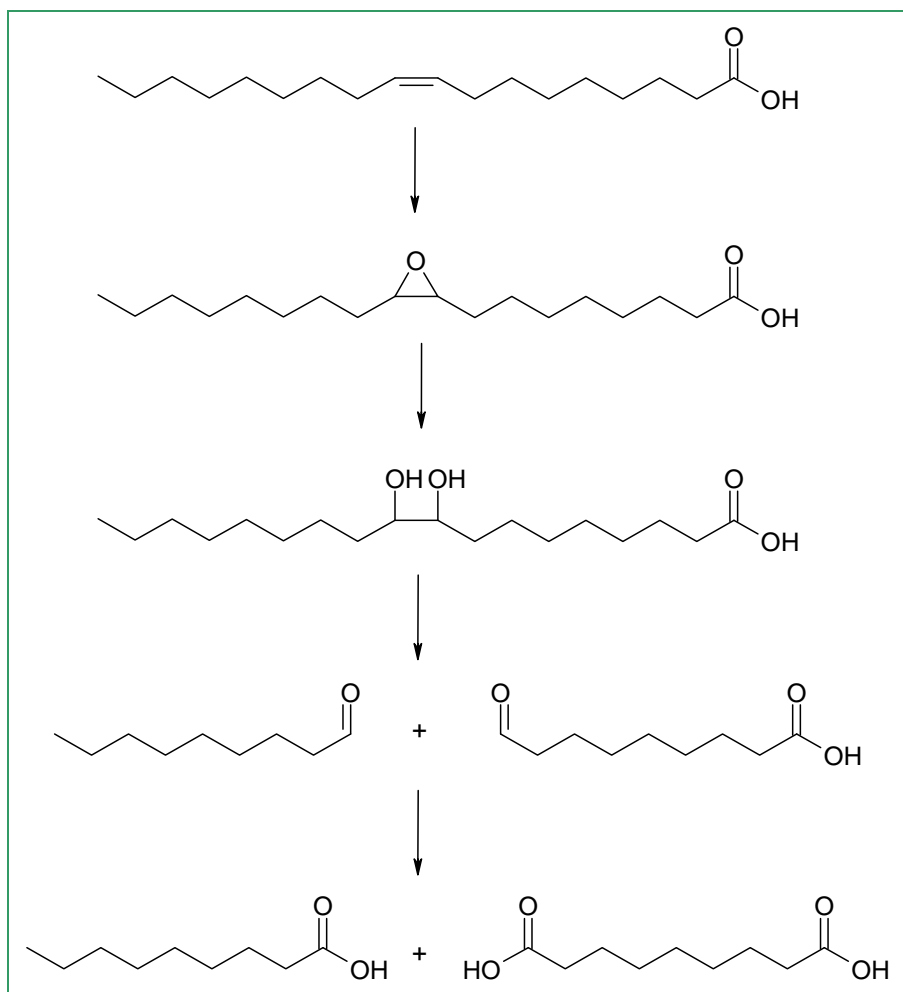
D'autres modes d'agitation tels que l'Ultra Turrax<sup>®</sup> mériteraient d'être étudiés, afin de les comparer à l'agitation mécanique classique. Cependant, ces techniques nécessitent des quantités plus importantes de produits (minimum 1 L) et n'ont donc pas été testées.

### II.3.2. Etude cinétique de la scission oxydative en CTP

A l'origine, le système oxydant/CTP sélectionné a été développé pour la réaction d'époxydation d'acides gras saturés. Il a ensuite été étendu à la scission oxydative de ces acides gras. La formation d'intermédiaires de synthèse est inévitable et a été confirmée par les expériences précédentes et des études mécanistiques réalisées dans la littérature <sup>[32, 74]</sup>.

Rappelons que les voies d'oxydation décrites pour la scission oxydative de l'acide oléique ou de l'ester méthylique, implique entre un et quatre intermédiaires de synthèse <sup>[32, 74]</sup>.

Les mécanismes réactionnels proposés mettent en jeu la formation successive d'intermédiaires de synthèse, tout d'abord, la formation de l'époxyde, suivie de l'ouverture de son cycle pour conduire au diol (Figure 2-19). Ensuite, la scission de la liaison C-C du diol conduit aux deux aldéhydes correspondants qui sont, enfin, oxydés en acides carboxyliques. A notre connaissance, le suivi cinétique de ces intermédiaires de synthèse, au cours du temps, n'a jamais été réalisé. Par conséquent, pour valider les différentes étapes proposées lors de la scission oxydative de l'acide oléique en présence du système oxydant/CTP, nous avons décidé d'étudier l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours du temps et à différentes températures de réaction.



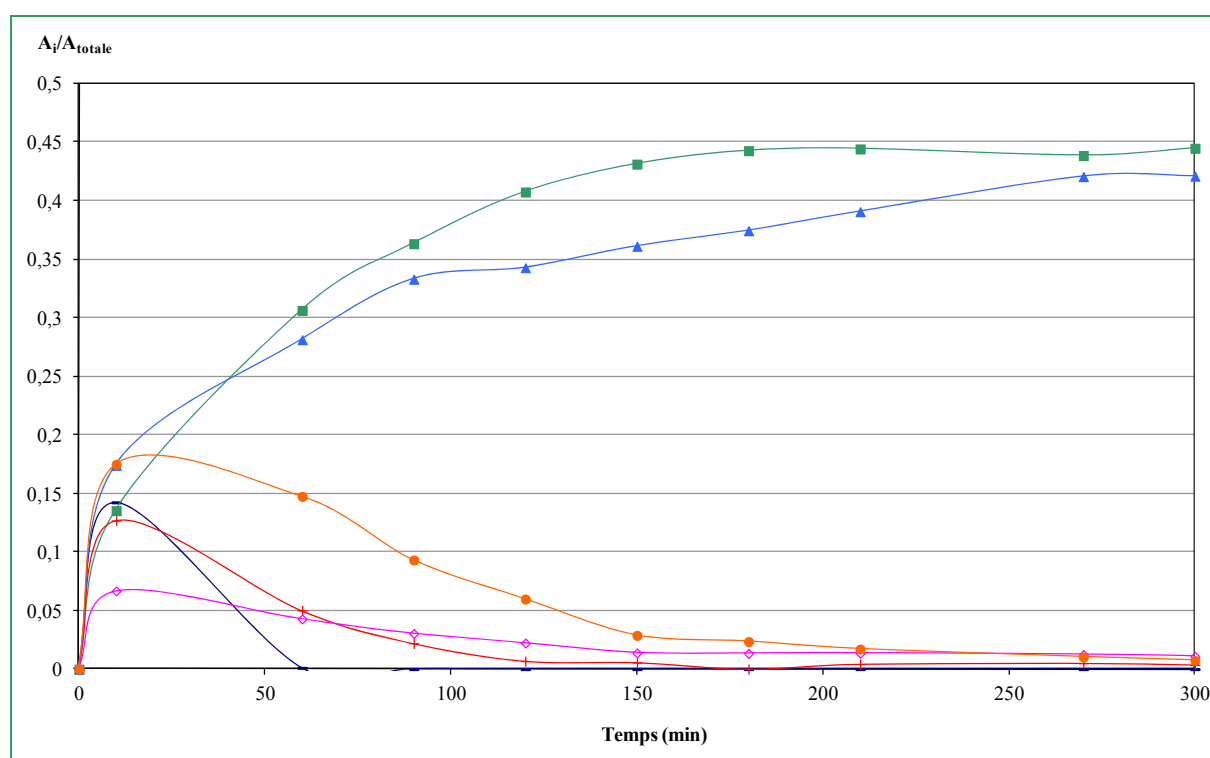
**Figure 2-19** : Hypothèse des étapes de réaction mises en jeu lors de la scission oxydative de l'acide oléique <sup>[74]</sup>.

### II.3.2.1. Evolution de la composition du milieu réactionnel au cours du temps

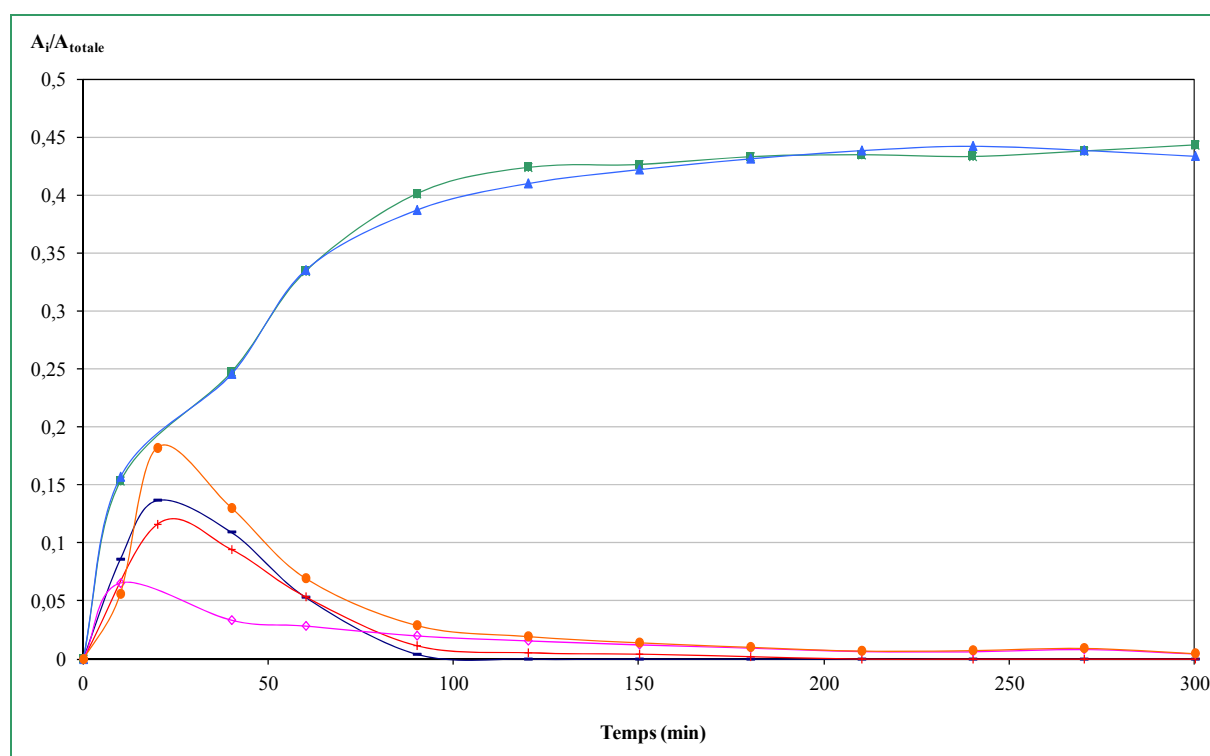
L'évolution au cours du temps, de la composition relative du milieu (en produits attendus et intermédiaires) a été établie à 75 °C (Figure 2-20), à 85 °C (Figure 2-21) et à 105 °C (Figure 2-22), en mettant en œuvre les conditions optimales déterminées précédemment, à savoir :

- un *ratio* molaire AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1/5
- 2%mol de [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}
- une vitesse d'agitation de 400 tr.min<sup>-1</sup>

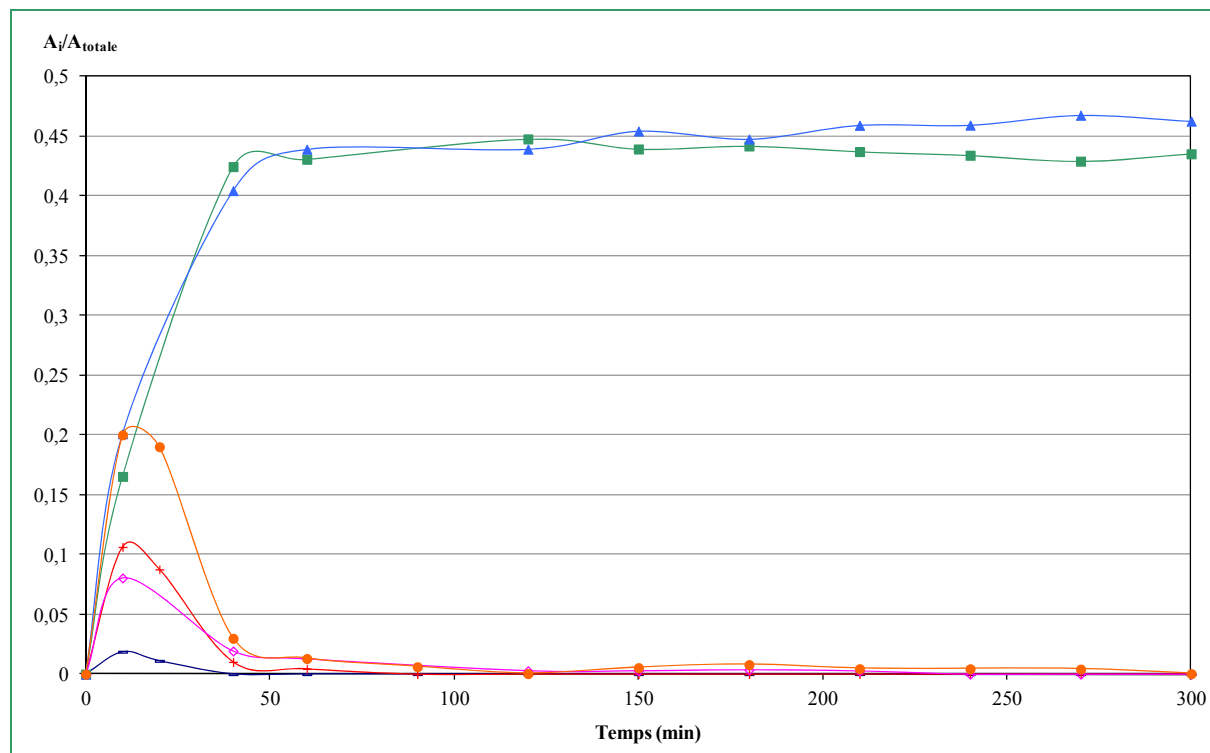
Des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués régulièrement et analysés en CPG. Les composés les plus abondants détectés en phase organique par CPG sont l'acide oléique, l'époxyde, le diol, les deux aldéhydes et les acides azélaïque et pélargonique.



**Figure 2-20 :** Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 75 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>. La fin de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspond au temps 0.  $A_{AP}/A_{totale}$  (■),  $A_{AA}/A_{totale}$  (▲),  $A_{époxyde}/A_{totale}$  (◇),  $A_{diol}/A_{totale}$  (●),  $A_{nonanal}/A_{totale}$  (-),  $A_{acide\ 9-oxononanoïque}/A_{totale}$  (+).



**Figure 2-21 :** Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 85 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>. La fin de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspond au temps 0.  $A_{AP}/A_{totale}$  (■),  $A_{AA}/A_{totale}$  (▲),  $A_{époxyde}/A_{totale}$  (◇),  $A_{diol}/A_{totale}$  (●),  $A_{nonanal}/A_{totale}$  (-),  $A_{acide\ 9-oxononanoïque}/A_{totale}$  (+).



**Figure 2-22 :** Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 105 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>. La fin de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspond au temps 0.  $A_{AP}/A_{totale}$  (■),  $A_{AA}/A_{totale}$  (▲),  $A_{\text{époxyde}}/A_{totale}$  (◇),  $A_{\text{diol}}/A_{totale}$  (●),  $A_{\text{nonanal}}/A_{totale}$  (-),  $A_{\text{acide 9-oxononoïque}}/A_{totale}$  (+).

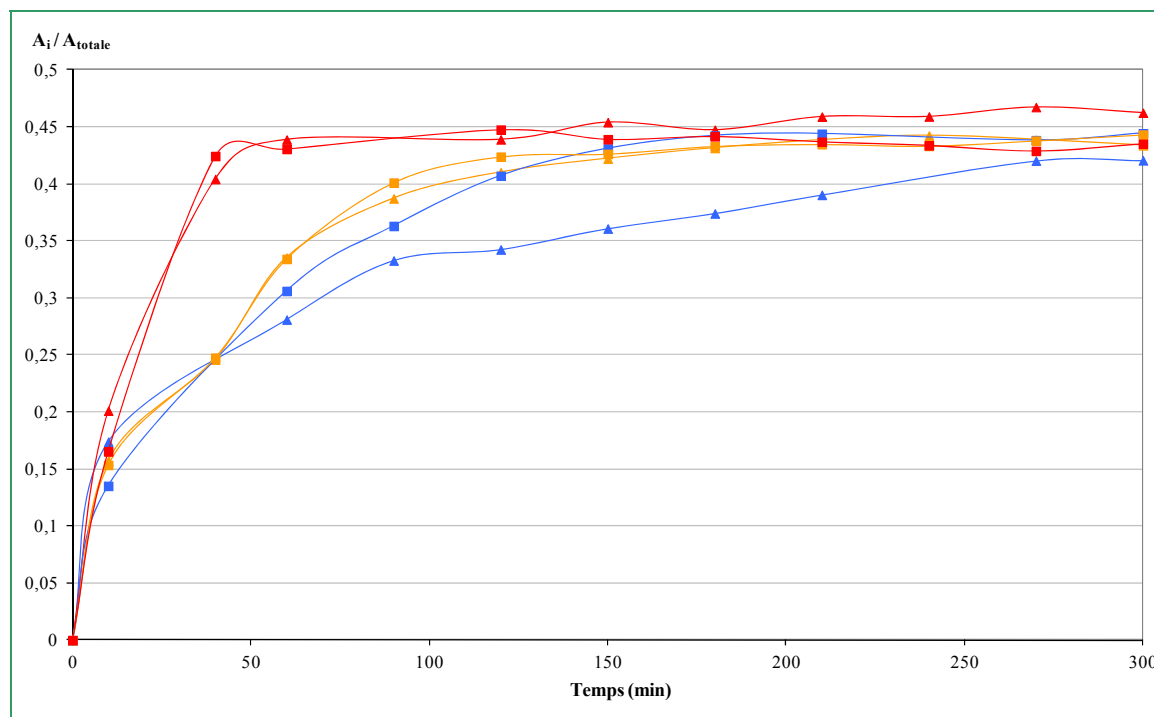
Les évolutions (Figure 2-20, Figure 2-21, Figure 2-22) de la composition du milieu réactionnel au cours du temps sont assez semblables pour les trois températures. Les échantillons, prélevés après 10 minutes suivant la fin de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indiquent que l'acide oléique est presque entièrement consommé, confirmant que les peroxo-anions ou oxo-anions sont efficacement transférés d'une phase à l'autre. Les intermédiaires réactionnels (époxyde, diol, deux aldéhydes) sont rapidement formés puis disparaissent plus lentement dans le temps, ce qui peut être à l'origine des fluctuations des courbes relatives aux deux acides azélaïque et pèlargonique (épaulement entre 20 et 60 minutes). Nous pouvons noter que les proportions maximales de diol et d'aldéhydes sont obtenues après la valeur maximale atteinte sur la courbe relative à la formation de l'époxyde. Ce décalage dans le temps, semble confirmer l'ordre supposé de la formation des intermédiaires d'oxydation.

### II.3.2.2. Effet de la température de réaction sur l'évolution de la concentration de chacun des intermédiaires et produits de réaction

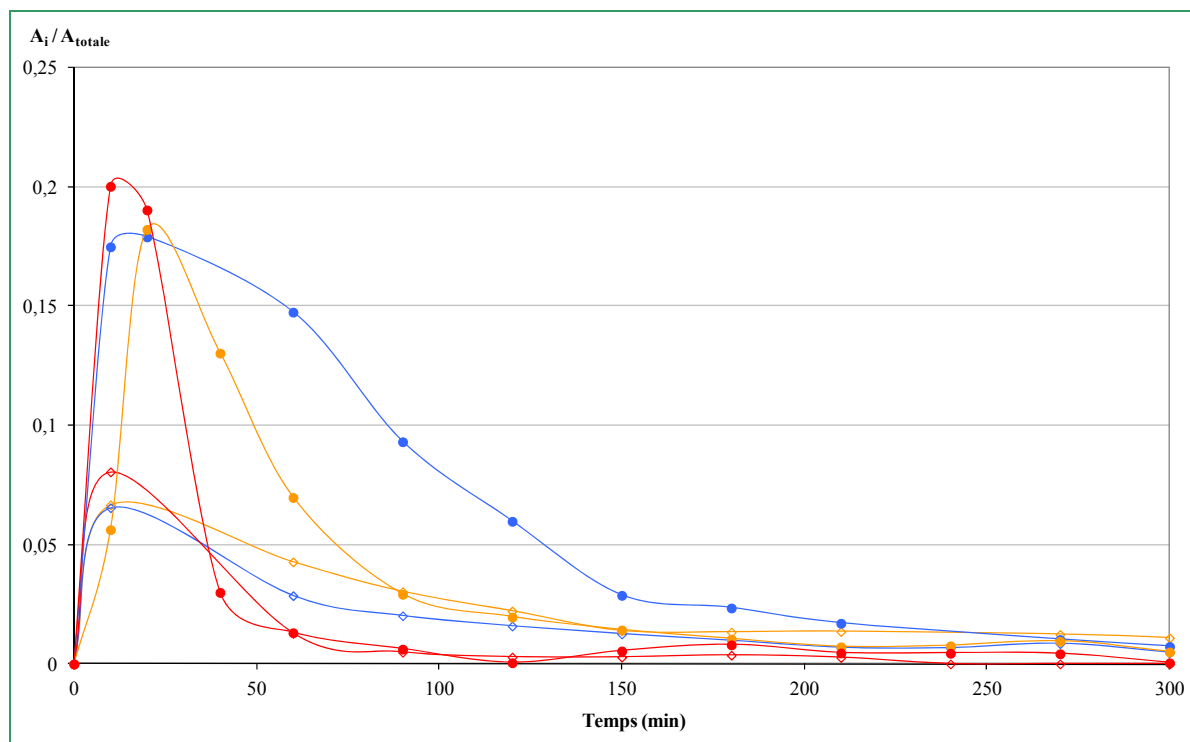
Les études cinétiques précédentes en fonction de la température ont été reprises pour analyser l'effet de la température sur l'évolution de la concentration de chacune des espèces



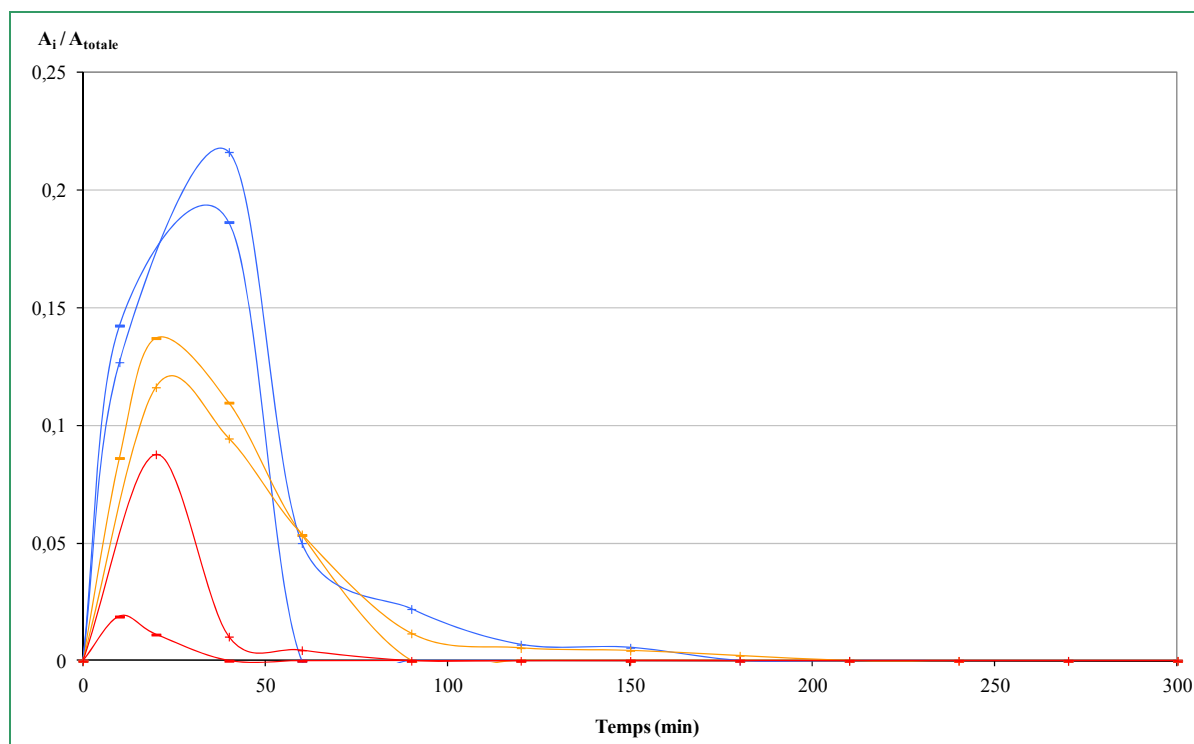
(intermédiaires ou produits de réaction) au cours du temps (Figure 2-23, Figure 2-24, Figure 2-25).



**Figure 2-23 :** Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du mono- et du diacide au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol),  $H_2O_2$  (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 400  $tr.min^{-1}$ .  $A_{AP}/A_{totale}$  (■),  $A_{AA}/A_{totale}$  (▲), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$  correspond au temps 0.



**Figure 2-24 :** Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du diol et de l'époxyde au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol),  $H_2O_2$  (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 400  $tr.min^{-1}$ .  $A_{diol}/A_{totale}$  (●),  $A_{époxyde}/A_{totale}$  (◇), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$  correspond au temps 0.



**Figure 2-25 :** Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du nonanal et de l'acide 9-oxononanoïque au cours du temps avec AO (65,0 mmol),  $H_2O_2$  (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (1,2 mmol), 400  $tr.min^{-1}$ .  $A_{nonanal}/A_{totale}$  (○),  $A_{acide\ 9-oxononanoïque}/A_{totale}$  (□), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$  correspond au temps 0.

D'après les trois figures (Figure 2-23, Figure 2-24, Figure 2-25), la température apparaît être un facteur cinétique non négligeable : les teneurs en acides azélaïque et pélargonique augmentent plus rapidement à température élevée. L'ensemble des intermédiaires réactionnels disparaît plus rapidement à température élevée. Par conséquent, à basse température, ils ne sont pas toujours totalement consommés (présence de diol à 75 °C après 5 heures de réaction).

On peut également noter que les aldéhydes sont formés en plus faible quantité dès le début de la réaction à une température élevée de 105 °C. Cela peut s'expliquer par une cinétique de transformation des aldéhydes en acides accélérée.

Comme cela a été mentionné précédemment, une température de réaction modérée permet de limiter la formation d'oligomères à partir des acides.

En conclusion, cette étude cinétique met en évidence la formation des différents intermédiaires réactionnels qui permettent de décrire les étapes successives du mécanisme réactionnel : l'acide oléique est d'abord oxydé jusqu'à formation de l'époxyde, cette étape est suivie de l'ouverture du cycle et enfin de la scission oxydative au niveau du diol.

### II.3.3. Le traitement post-réactionnel

Dans les précédents travaux de la littérature impliquant les catalyseurs **A**, **B** et **C** préparés *ex-situ*, les solvants d'extraction utilisés pour obtenir les acides azélaïque et pélargonique sont le dichlorométhane<sup>[62, 137]</sup>, classé CMR, ou l'éther diéthylique<sup>[119, 136, 138]</sup>, très volatil et dont le point éclair est très faible (entraînant des problèmes de sécurité). En revanche, l'acétate d'éthyle, qui a déjà été utilisé avec un autre système oxydant<sup>[66]</sup>, est plus sûr et moins toxique. Il a donc été choisi pour l'optimisation du traitement après la réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique. Rappelons que les solvants font l'objet de mesures préventives telle que la suppression des composés CMR ou la réduction des émissions de composés organiques volatiles. L'acétate d'éthyle, biosourcé et biodégradable, peut-être une alternative aux solvants d'origine pétrolière. Dans le but de développer un procédé vert, le choix de l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction apparaît judicieux, sachant qu'il peut être recyclé facilement par distillation.

Deux protocoles de traitement ont été testés : un à température ambiante et l'autre à une température inférieure à 4 °C en abaissant la température du milieu réactionnel dans un bain de glace (Tableau 2-8).

Les extractions à l'acétate d'éthyle réalisées à basse température donnent les meilleurs résultats, avec une augmentation des rendements de 5% à 7%. En effet, il est bien connu que les acides formés sont partiellement solubles dans l'eau, notamment le diacide (AA) <sup>[15]</sup>. En refroidissant le mélange réactionnel brut, la solubilité dans l'eau des acides organiques est abaissée, facilitant leur extraction de la phase aqueuse.

**Tableau 2-8** : Influence de la température de traitement sur les rendements d'extraction en acide azélaïque et pélargonique.

Catalyseur	Température du traitement	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)
<b>A</b>	T.A.	72,9	73,9
<b>A</b>	Bain de glace	77,6	80,9
<b>B</b>	T.A.	71,8	70,9
<b>B</b>	Bain de glace	81,5	86,1
<b>C</b>	T.A.	71,3	77,2
<b>C</b>	Bain de glace	78,5	82,0

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur (1,2 mmol), 5 h, 85 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

De plus, grâce à ce traitement à basse température, la récupération des catalyseurs **A** et **B** en fin de réaction est possible car ils sont solides. En revanche, le catalyseur **C** est récupéré sous forme d'une gomme compacte et en faible quantité.

Nous avons donc la possibilité de filtrer les catalyseurs **A** et **B** en fin de réaction, en vue d'un recyclage.

### II.3.4. Etude du recyclage du catalyseur

Dans le cadre de la mise au point d'un procédé éco-compatible, il est important d'aborder la question du recyclage du catalyseur, à la fois, pour des raisons environnementales (limitation des effluents) et pour des motifs économiques.

#### II.3.4.1. Détermination de la fraction insoluble de catalyseur dans les solvants d'extraction

Une étude est menée sur un mélange modèle de solvants comportant une phase aqueuse et une phase organique, afin de déterminer le taux de récupération des catalyseurs fraîchement préparé **A** et **B** portant le peroxy-anion (Tableau 2-9). Pour cela, les catalyseurs synthétisés selon la méthode a (*ex-situ*) sont mis en solution dans un mélange eau (34 mL) / acétate d'éthyle (100 mL) sous agitation dans un bain de glace. A la température voulue ( $T < 4$  °C), le catalyseur non soluble dans les deux phases est filtré. Afin de déterminer la fraction de catalyseur soluble, les deux phases sont évaporées séparément.

**Tableau 2-9** : Répartition des masses après la mise en contact du catalyseur avec les phases aqueuse et organique.

Catalyseur	Solide récupéré après filtration	Partie soluble en phase aqueuse	Partie soluble en phase organique
<b>A</b>	1,87 g	0,11 g	0,01 g
<b>B</b>	1,90 g	0,01 g	0,08 g

Masse initiale de catalyseur **A** : 1,98 g et **B** : 1,95 g.

La quantité de solide récupérée par filtration pour les catalyseurs **A** et **B** est respectivement de 1,87 g et 1,90 g, valeurs proches des masses initiales de 1,98 g et 1,95 g. Les catalyseurs **A** et **B**, fraîchement synthétisés, présentent une très faible solubilité à froid dans l'eau et dans l'acétate d'éthyle. Les fractions solubilisées sont négligeables (< 6%), ce qui conduit à un taux de récupération en catalyseur élevé, permettant d'envisager un recyclage.

#### II.3.4.2. Essais de recyclage des catalyseurs

Les expériences sont réalisées à partir de catalyseur obtenu au moment du traitement du milieu réactionnel après une réaction réalisée selon la [méthode b](#), dans les conditions sélectionnées précédemment. Trois méthodes de recyclage du catalyseur sont envisagées dans le but de pouvoir effectuer un second cycle réactionnel :

- Test de recyclage 1 : seul le catalyseur insoluble est recyclé.
- Test de recyclage 2 : le catalyseur recyclé comporte le solide filtré ainsi que le solide obtenu après évaporation de la phase aqueuse.
- Test de recyclage 3 : le catalyseur recyclé comporte le solide filtré ainsi que l'ensemble de la phase aqueuse (sans évaporation).

L'efficacité du recyclage est évaluée grâce à un deuxième cycle de réaction. Le taux de conversion de l'acide oléique ainsi que les rendements en acides azélaïque et pélargonique obtenus après cette deuxième réaction sont rassemblés dans le [Tableau 2-10](#).

**Tableau 2-10** : Essais de recyclage du catalyseur.

Catalyseur	Test de recyclage	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
<b>A</b>	1	100,0	51,7	59,7
<b>B</b>	1	99,7	23,8	28,0
<b>B</b>	2	100,0	52,0	48,0
<b>B</b>	3	100,0	74,1	68,9

Conditions de réaction: AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur initial (1,2 mmol), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Test de recyclage 1 : catalyseur récupéré par filtration (**A**: 2,67 g, **B**: 0,87 g).

Test de recyclage 2 : catalyseur récupéré par filtration (1,08 g) + solide après évaporation de la phase aqueuse de la première expérience (3,20 g).

Test de recyclage 3 : catalyseur récupéré par filtration (1,06 g) + phase aqueuse de la première expérience.

- Test de recyclage 1 : Recyclage du solide filtré

La réaction de scission oxydative utilisant le solide recyclé présente des rendements en acides azélaïque et pélargonique plus faibles (entre 20% - 60%). Ce résultat peut être attribué à la perte de matière en phase aqueuse. De plus, aucun solide ne peut être filtré à l'issue de cette deuxième réaction. Une hypothèse serait que le catalyseur dont la structure se modifierait au cours de la réaction (peroxy-complexe ↔ oxo-complexe), reste soluble en phase aqueuse.

- Test de recyclage 2 : Recyclage du catalyseur filtré et du catalyseur issu de l'évaporation de la phase aqueuse

La réaction de scission utilisant les deux solides récupérés conduit à des rendements supérieurs à ceux du recyclage 1, démontrant que le catalyseur solubilisé en phase aqueuse et modifié est encore actif.

- Test de recyclage 3 : Recyclage du catalyseur filtré et de la phase aqueuse

A l'issue d'une première réaction, le solide filtré et la totalité de la phase aqueuse sont utilisés pour une deuxième réaction. D'après les résultats, ce protocole permet de conserver des rendements en acides azélaïque et pélargonique presque aussi bons qu'avec le catalyseur préparé *in-situ* lors de la première réaction. Dans ces conditions, le catalyseur est donc recyclable au moins une fois sans perte significative de rendement.

Plusieurs cycles de réaction ont donc été tentés selon le protocole de recyclage 3 (Tableau 2-11).

**Tableau 2-11** : Enchaînement de trois cycles de réaction (clivage oxydatif) avec le catalyseur récupéré.

Nombre de cycle	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)
0	100,0	81,5	86,1	0,0	0,0
1	100,0	68,6	64,2	2,7	4,0
2	100,0	6,5	4,9	39,1	21,6

Conditions de réaction: AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B**, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Test de recyclage 3 : catalyseur récupéré par filtration (0,86 g puis 0,17 g) + phase aqueuse de l'expérience précédente.

Après deux recyclages, le taux de conversion de l'acide oléique est toujours total, alors que les rendements en mono- et diacides ont considérablement diminué.

En effet, la quantité de catalyseur filtré chute fortement à l'issue de la deuxième réaction : seulement 6,7% de catalyseur est introduit dans la troisième expérience contre 34,1% dans la deuxième expérience. Malgré la récupération de la phase aqueuse, le système catalytique est moins performant. Alors, la scission oxydative n'est pas atteinte ce qui explique la présence de composés intermédiaires en grande quantité (diol 21,6%, aldéhydes 39,1%).

Afin de vérifier que le facteur de dilution de l'oxydant obtenue lors du deuxième recyclage n'est pas à l'origine de la baisse de réactivité, une expérience complémentaire a été réalisée, en reproduisant les conditions de réaction d'un deuxième recyclage. Pour cela, l'eau oxygénée (30%) est diluée trois fois, ce qui correspond à l'accumulation des phases aqueuses dans le milieu ([Tableau 2-12](#)).

**Tableau 2-12** : Influence de la dilution de l'eau oxygénée dans la phase aqueuse.

Catalyseur	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
<b>B<sup>a</sup></b>	100,0	81,5	86,1
<b>B<sup>b</sup></b>	100,0	6,5	4,9
<b>B<sup>c</sup></b>	100,0	76,0	74,3

Conditions de réaction: 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), cata. (1,2 mmol).

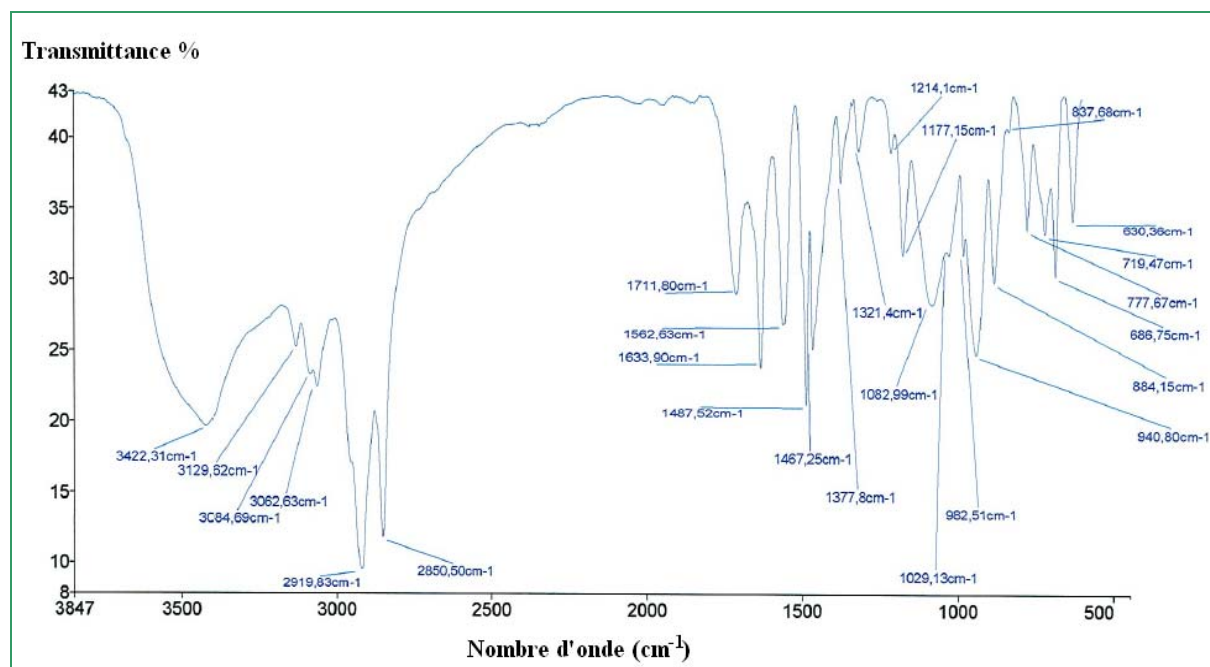
<sup>b</sup> : Test de recyclage 3 après deux cycles : catalyseur récupéré par filtration (0,17 g) + phase aqueuse de l'expérience précédente.

<sup>c</sup> : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%) dans 68 mL d'eau, catalyseur (1,2 mmol).

Les résultats indiquent que les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec de bons rendements, respectivement 76,0% et 74,3%, malgré la dilution de l'eau oxygénée. L'effet de dilution de l'oxydant n'explique donc pas la chute des rendements à l'issue du second recyclage.

Par ailleurs, des analyses IR ont été effectuées sur le solide récupéré par filtration en fin de réaction ainsi que sur le solide après évaporation de la phase aqueuse.

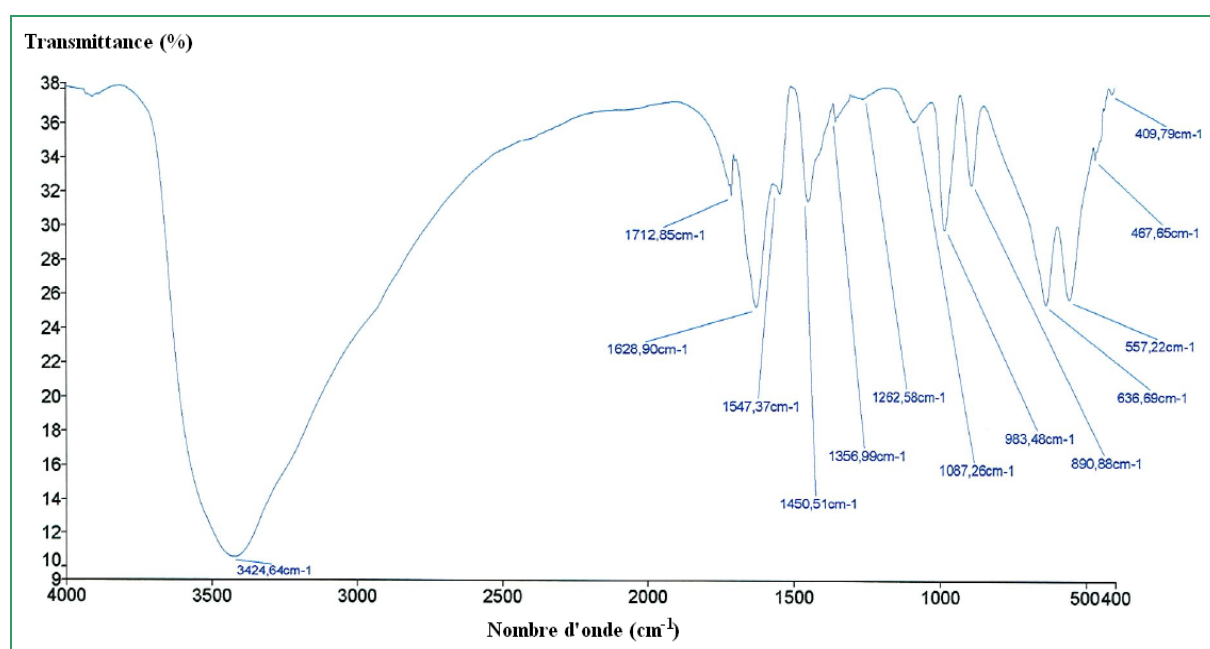
Dans le cas du catalyseur **B**, la comparaison des spectres IR du catalyseur fraîchement préparé (Figure 2-15) et du solide récupéré en fin de réaction (Figure 2-26) indique que le catalyseur est modifié au cours de la réaction. Certaines bandes caractéristiques de l'ion ammonium sont légèrement décalées : 3062, 2919, 2850, 1634, 1467, 1177, 777, 719 et 689  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, les bandes caractéristiques des vibrations de la liaison peroxy O-O (855, 846  $\text{cm}^{-1}$ ) ont complètement disparu. Cette nouvelle structure a pour conséquence de modifier sa solubilité en phase aqueuse, expliquant un taux de récupération plus faible du catalyseur après filtration.



**Figure 2-26** : Spectre IR du solide récupéré par filtration après la scission oxydative. AO (65,0 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B**, 85 °C, 5 h, 400  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

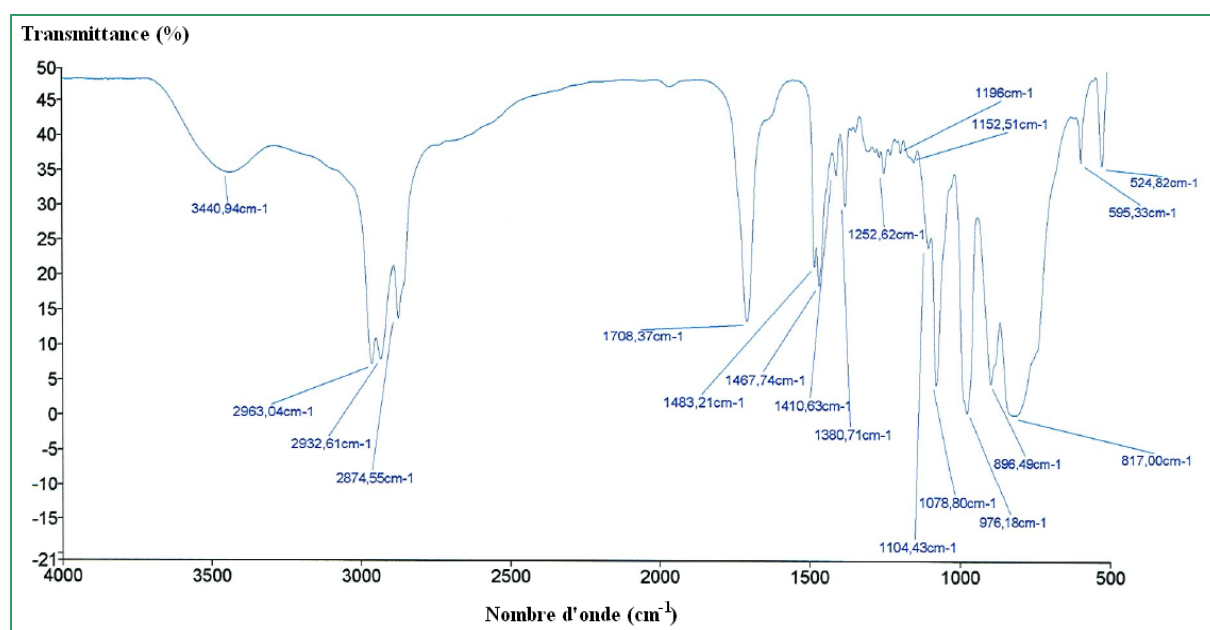
Il en est de même pour le spectre IR du solide obtenu après évaporation de la phase aqueuse. Il ne correspond pas au spectre du peroxy-catalyseur (**B**). En effet, les bandes caractéristiques des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , à un nombre d'onde supérieur à 2900  $\text{cm}^{-1}$  du contre-ion, ne sont plus distinguables (Figure 2-27).





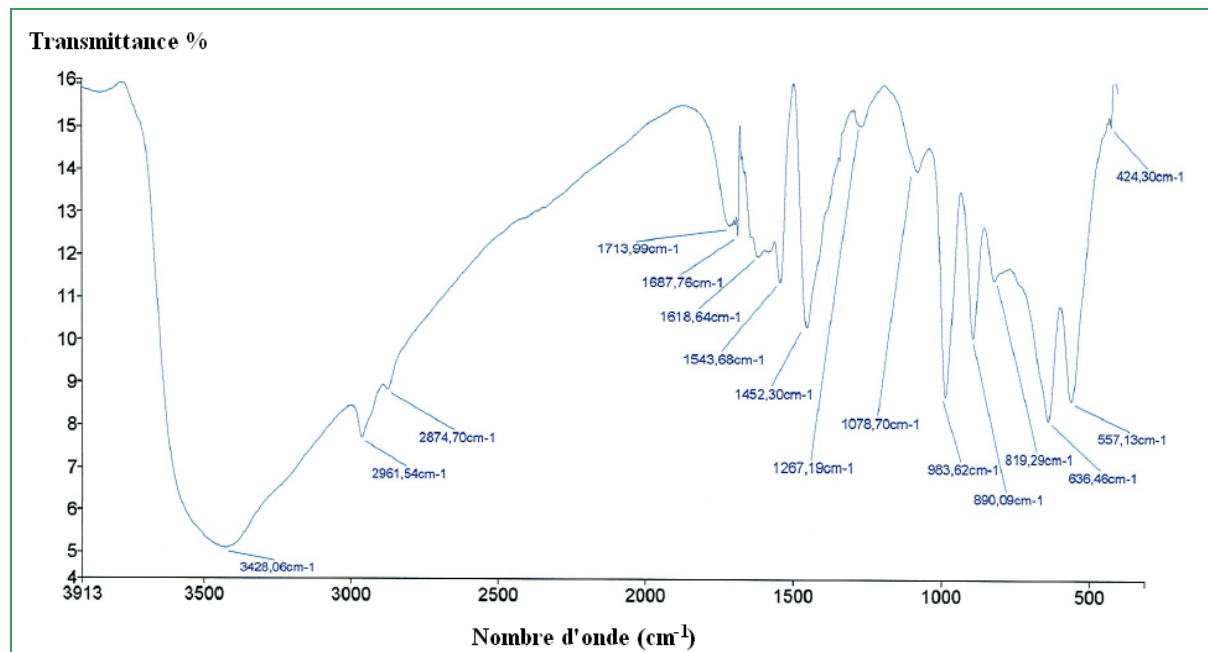
**Figure 2-27 :** Spectre infrarouge du solide après évaporation de la phase aqueuse de la première scission oxydative. AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B**, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Les mêmes observations sont valables pour le catalyseur **A**. En effet, la comparaison des spectres IR du catalyseur **A** fraîchement préparé (Figure 2-14) et du solide filtré en fin de réaction (Figure 2-28) indique que les bandes caractéristiques de l'ion ammonium sont présentes avec un léger décalage : 2963, 2932, 2874, 1483, 1467, 1380, 1152, 1078, 976, 595 et 524 cm<sup>-1</sup>. Les bandes caractéristiques des vibrations de la liaison peroxy O-O ont également disparu.



**Figure 2-28 :** Spectre IR du solide récupéré par filtration après la scission oxydative. AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **A**, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

De même, le spectre IR du solide obtenu après évaporation de la phase aqueuse, ne correspond pas aux spectres du peroxy-catalyseur A (Figure 2-29).



**Figure 2-29 :** Spectre infrarouge du solide après évaporation de la phase aqueuse de la première scission oxydative. AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur A, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Ainsi, les analyses effectuées mettent en évidence la modification des peroxy-catalyseurs ou oxo-catalyseurs au cours de la réaction, que ce soit la fraction soluble ou insoluble du catalyseur. Ces nouvelles structures présentent une solubilité accrue en phase aqueuse.

En définitive, le catalyseur ne pourra être recyclé qu'une seule fois, en récupérant le solide par filtration ainsi que la phase aqueuse de l'expérience précédente.

#### II.3.4.3. Effet du traitement de séparation des phases sur le recyclage

Pour optimiser le protocole 3 de recyclage, il est envisagé d'utiliser une centrifugeuse. La centrifugation permet de séparer les phases d'un mélange en fonction de leur densité en les soumettant à une force centrifuge. Cette technique facile à mettre en œuvre génère un gain de temps important par rapport à une décantation classique. Dans le cas présent, l'objectif est d'extraire la phase organique en s'affranchissant de deux étapes : la filtration du catalyseur et les décantations successives pour extraire la phase aqueuse.

Pour cela, à la fin de la réaction, le milieu réactionnel est centrifugé à 5000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 15 min, à 3 °C (température à laquelle une quantité maximale de produits et de

catalyseur sont récupérés). La phase organique supérieure est alors prélevée, puis la phase aqueuse et le catalyseur peuvent être introduits directement dans une autre expérience.

**Tableau 2-13** : Clivage oxydatif de l'AO avec le catalyseur et la phase aqueuse décantés par centrifugation.

Nombre de cycles	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)
0	100,0	71,1	70,7	2,6	0,0
1	100,0	60,2	64,7	4,2	1,0

Conditions de réaction : AO (65,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325,0 mmol, 30%), catalyseur **B**, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Test de recyclage 3 : le catalyseur et la phase aqueuse sont récupérés par centrifugation à 5000 tr.min<sup>-1</sup>, à 3 °C après le soutirage de la phase organique.

Le **Tableau 2-13** montre que les rendements en produits attendus sont, dans les deux cas, inférieurs à ceux obtenus lors d'une décantation classique : les acides ne sont pas extraits correctement. De plus, dans la pratique, la centrifugation s'est avérée laborieuse, car elle semble ne pas être adaptée à notre milieu. En effet, le catalyseur collé aux parois du flacon de centrifugation, est difficilement récupérable.

En conclusion, la méthode de recyclage n'ayant pas pu être optimisée (par centrifugation), le mode opératoire de recyclage mis au point, avant cette étude, est conservé. L'étape de filtration du catalyseur sera suivie d'une étape de décantation de 30 minutes au total comprenant trois extractions successives à l'acétate d'éthyle.

\* \* \*

A l'issue de cette partie, nous sommes en mesure de proposer un mode opératoire performant pour la scission oxydative de l'acide oléique en acides à chaînes impaires. Les conditions utilisées peuvent être décrites de la façon suivante :

- un rapport molaire AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>){PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} de 1/5/0,02
- une température de 85 °C
- une agitation mécanique de 400 tr.min<sup>-1</sup>
- une pression atmosphérique
- une préparation *in-situ* du catalyseur
- un traitement post-réactionnel à froid.

Dans ces conditions, le taux de conversion de l'acide oléique est total et les rendements en acides azélaïque et pélargonique sont respectivement de 81,5% et 86,1%.

## II.4. Généralisation de la scission oxydative à d'autres substrats

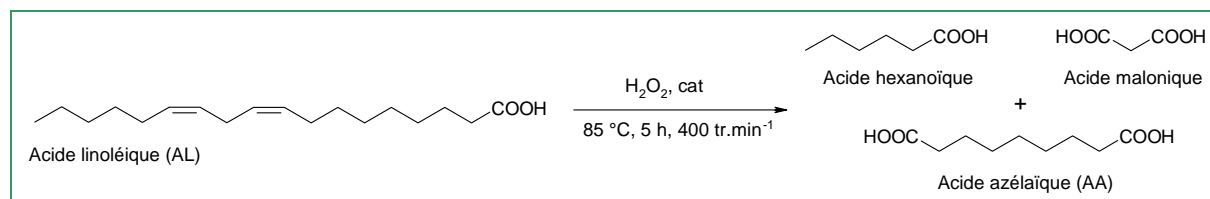
Les conditions de scission oxydative mises au point pour l'acide oléique ont été appliquées à d'autres substrats. En effet, le procédé sera d'autant plus intéressant s'il est étendu à différents substrats afin d'obtenir un plus grand nombre de molécules valorisables, destinées à l'élaboration de bioproduits à partir de ressources renouvelables.

### II.4.1. L'acide linoléique

Notre choix s'est porté sur l'acide linoléique (acide (*cis,cis*)-octadéca-9,12-diénoïque, AL), qui présente deux doubles liaisons, susceptibles d'être clivées en diacides (acides azélaïque et malonique) et monoacide (acide hexanoïque). La transposition du protocole optimisé, à l'acide linoléique a conduit aux résultats du [Tableau 2-14](#).

**Tableau 2-14** : Clivage oxydatif de l'acide linoléique.

Catalyseur	Substrat	$\chi_{AL}$ (%)	$Y_{diacide}$ (%)	$Y_{monoacide}$ (%)
<b>B<sup>a</sup></b>	AL	100,0	41,0 <sup>c</sup>	47,7
<b>B<sup>b</sup></b>	AL	100,0	49,8 <sup>c</sup>	60,7



Conditions de réaction :  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> : AL (60 mmol),  $H_2O_2$  (350 mmol, 5,8 éq., 30%), catalyseur (1,2 mmol, 2 %mol).

<sup>b</sup> : AL (22 mmol),  $H_2O_2$  (220 mmol, 10,0 éq., 30%), catalyseur (0,9 mmol, 4 %mol).

<sup>c</sup> : Le diacide est exclusivement l'acide azélaïque puisque l'acide malonique est soluble dans l'eau (solubilité à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  :  $73\text{ g.L}^{-1}$ ).

De meilleurs rendements en acides hexanoïque et azélaïque sont obtenus en doublant les quantités d'eau oxygénée et de catalyseur pour cliver les deux doubles liaisons de l'acide linoléique.

Ainsi, il est possible d'appliquer le procédé de scission oxydative à condition d'adapter les quantités de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur en fonction du nombre de doubles liaisons à oxyder.

### II.4.2. L'oléate d'éthyle

L'oléate d'éthyle, issu de l'éthanolysé (transestérification) de l'huile de tournesol, est également une matière première renouvelable, que nous avons sélectionnée pour appliquer le

procédé optimisé de la scission oxydative de l'acide oléique. Les produits attendus sont l'acide pélargonique et le mono-ester éthylique de l'acide azélaïque (Figure 2-30).

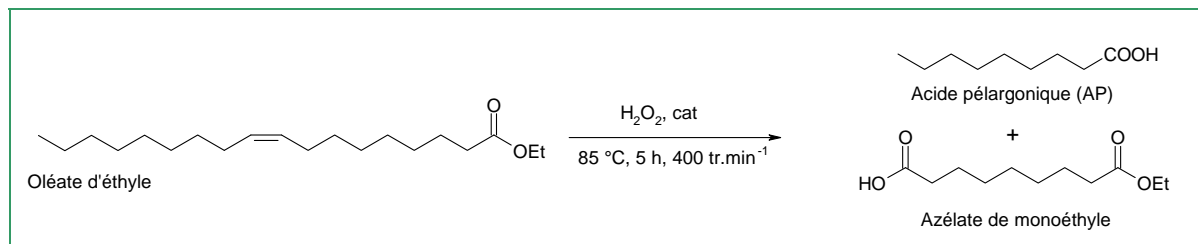


Figure 2-30 : Conditions de scission oxydative de l'oléate d'éthyle.

Tableau 2-15 : Scission oxydative de l'oléate d'éthyle.

Substrat	$\chi$ (%)	$Y_{AA}$ (%) ou $Y_{AA\text{mono-éthylé}}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
Oléate d'éthyle	100,0	62,3	68,6
AO	100,0	81,5	86,1

Conditions de réaction : Oléate d'éthyle (60,0 mmol),  $H_2O_2$  (350,0 mmol, 30%), catalyseur **B** (2 %mol), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

D'après les résultats du Tableau 2-15, le système oxydant est efficace pour effectuer la scission oxydative de l'oléate d'éthyle, avec un taux de conversion total. Les rendements en produits attendus sont légèrement inférieurs à ceux obtenus dans le cas de l'acide oléique. Cette perte en rendement peut en partie s'expliquer par une différence de lipophilie entre les deux composés. Les esters d'acides gras sont plus lipophiles que les acides gras, ce qui a tendance à défavoriser le contact substrat/ $H_2O_2$ . D'ailleurs, le caractère lipophile des esters d'acides gras se traduit par leur insolubilité dans l'eau, alors que les acides gras sont faiblement solubles, notamment si le pH du milieu est supérieur à leur pKa.

Les analyses montrent qu'il y a conservation de la fonction ester d'origine. La présence d'un quadruplet à 4,09 ppm en RMN <sup>1</sup>H et de signaux à 14,2 ppm, 60,6 ppm et 174,2 ppm en RMN <sup>13</sup>C sont caractéristiques de la fonction ester éthylique (Figure 2-31).

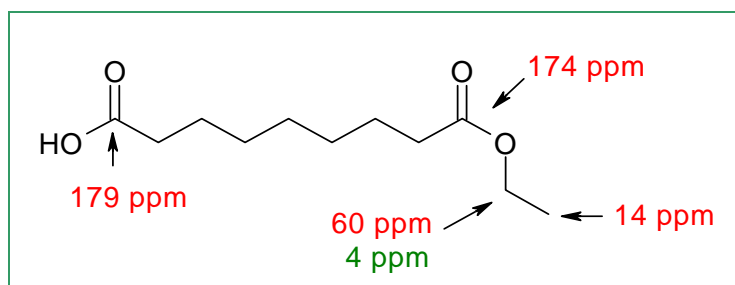


Figure 2-31 : Mono-ester éthylique de l'acide nonanedioïque. RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C.

L'acide azélaïque peut être facilement obtenu à partir d'un mono-ester éthylique de l'acide nonanedioïque par une réaction de saponification en milieu basique.

L'intérêt de la mise en jeu des monoesters d'acides gras insaturés réside dans la capacité de produire aisément des structures bifonctionnelles de type acide-ester en appliquant ce procédé de scission oxydative.

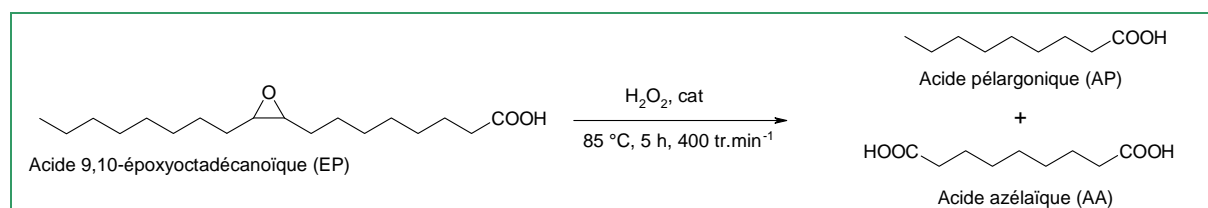
### II.4.3. L'acide 9,10-époxyoctadécanoïque

Les conditions favorables à la scission oxydative de l'acide oléique ont ensuite été appliquées à l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque, époxyde dérivant de l'acide oléique. Elles ont permis d'obtenir les acides azélaïque et pélargonique avec d'excellents rendements, respectivement de 87,3% et 86,5% (Tableau 2-16).

**Tableau 2-16** : Scission oxydative appliquée à l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque.

Catalyseur	Substrat	$\chi_{EP}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
<b>B</b>	EP	98,9	86,5	87,3

Conditions de réaction : Epoxyde (51 mmol),  $H_2O_2$  (255 mmol, 30%, 5 éq.), catalyseur **B** (1,2 mmol, 0,02 éq.), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.



A notre connaissance, c'est le premier exemple de clivage d'époxyde avec ce type de système oxydant. Ces résultats confirment que le dérivé époxyde est un des intermédiaires du clivage oxydatif d'une double liaison dans la mesure où les produits obtenus sont identiques quel que soit le substrat utilisé (acide oléique ou acide 9,10-époxyoctadécanoïque).

### II.4.4. L'acide ricinoléique

L'acide ricinoléique AR (ou acide (9Z,12R)-12-hydroxyoctadéc-9-énoïque) est un acide gras  $\omega$ -9 hydroxylé. Il est majoritairement présent (environ 90%) dans l'huile de ricin, issue des graines de ricin. Le protocole de scission oxydative, développé pour l'acide oléique, a donc été appliqué à l'acide ricinoléique (Figure 2-32).

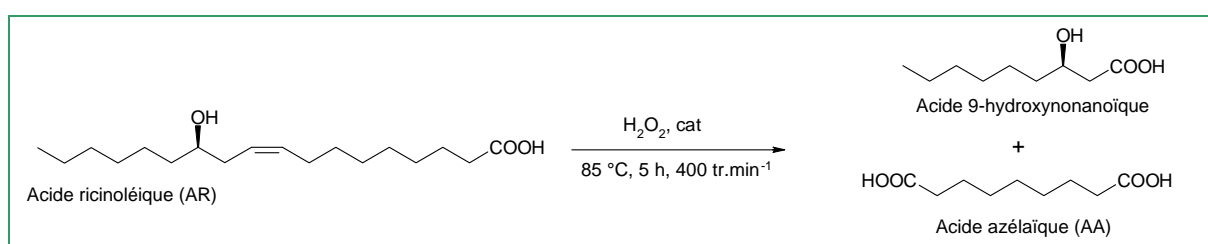


Figure 2-32 : Scission oxydative de l'acide ricinoléique.

Les résultats montrent que le système oxydant retenu CTP **B**/ $\text{H}_2\text{O}_2$  est également performant pour la scission oxydative de la double liaison de l'acide ricinoléique. La présence de l'acide 3-hydroxynonanoïque attendu a été confirmée par des analyses en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Le quadruplet observé à 4,10 ppm et le singulet large à 5,81 ppm en RMN  $^1\text{H}$  ainsi que le pic à 70 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$  indiquent que le groupement hydroxyle est conservé (Figure 2-33). Les rendements obtenus pour les deux acides sont respectivement 60,8% et 83,2% (Tableau 2-17).

Tableau 2-17 : Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique.

Substrat	$\chi$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{monoacide}}$ (%)
AR	99,9	83,2	60,8

Conditions de réaction : AR (14,0 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (163 mmol, 30%), catalyseur **B** (2 %mol),  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h,  $400\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

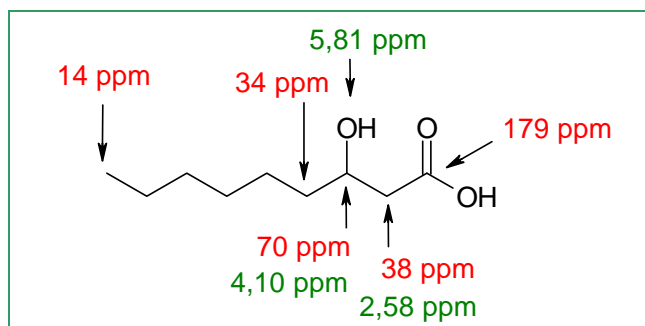


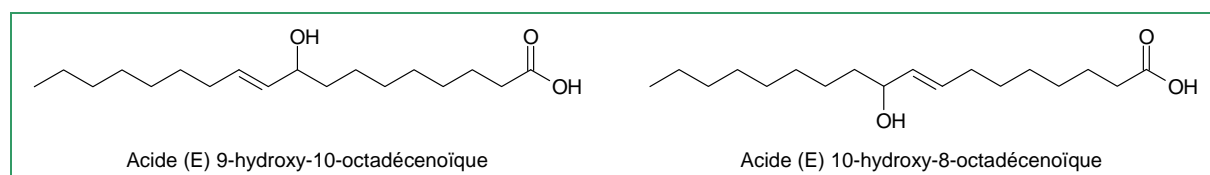
Figure 2-33 : L'acide 3-hydroxynonanoïque. RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

Le monoacide obtenu (acide 3-hydroxynonanoïque) possède un groupement hydroxyle en bêta de la fonction acide. Ce dernier présente une réactivité intéressante pour de nombreuses réactions de polymérisation ou pour former un alcène en  $\alpha$  de l'acide carboxylique par déshydratation (ce qui produirait l'acide non-2-énoïque, n $^\circ$ CAS : 3760-11-0), utilisé comme agent aromatisant.

#### II.4.5. Les composés $\alpha$ -hydroxylés

Il nous a semblé intéressant de tester notre système oxydant sur d'autres substrats peu communs : les composés  $\alpha$ -hydroxylés issus de l'acide oléique.

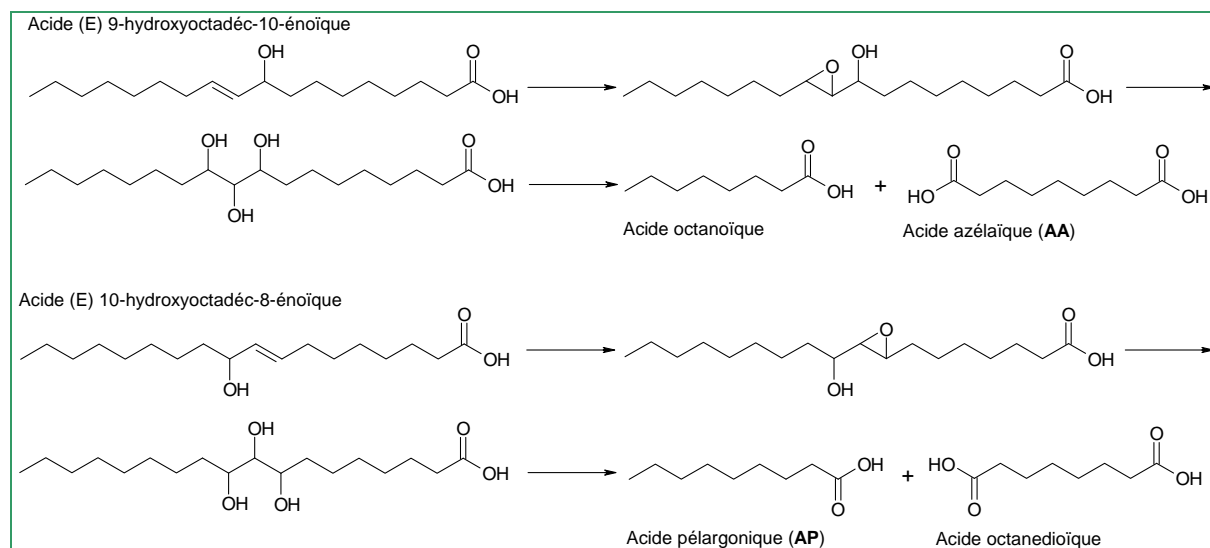
Plus précisément, il s'agit d'un mélange d'acide (*E*) 9-hydroxyoctadéc-10-énoïque et d'acide (*E*) 10-hydroxyoctadéc-8-énoïque obtenus à partir de l'hydroxylation de l'acide oléique (Figure 2-34). Un mélange en proportion massique 50/50 est utilisé.



**Figure 2-34** : Les composés  $\alpha$ -hydroxylés.

Dans la littérature, nous n'avons relevé aucun travail relatif à la scission oxydative des composés  $\alpha$ -hydroxylés. En fin de réaction, quatre produits majoritaires sont présents dans le milieu réactionnel dont l'acide azélaïque et l'acide pèlargonique. Une séparation sur colonne de silice avec un éluant à base de cyclohexane/acétate d'éthyle, a permis d'identifier les deux autres composés, l'acide octanoïque et l'acide octanedioïque. Il s'agit d'un mono- et d'un diacide constitués d'une chaîne de huit atomes de carbone et qui sont très appréciés dans l'industrie chimique en tant que synthons.

L'obtention de tels produits peut être expliquée par l'enchaînement réactionnel suivant (Figure 2-35) :



**Figure 2-35** : Mécanisme supposé de scission oxydative des composés  $\alpha$ -hydroxylés.

Conformément à ce que nous avons mentionné précédemment, la double liaison peut être oxydée en époxyde puis en diol. Un intermédiaire triol est obtenu du fait de la présence initiale du groupement hydroxyle, en position alpha de la double liaison. La coupure oxydante



s'opère alors sur les liaisons C-C des deux diols. La conversion des deux acides est quasiment totale et les produits sont obtenus avec de bons rendements (Tableau 2-18).

Tableau 2-18 : Clivage oxydatif de composés  $\alpha$ -hydroxylés.

Catalyseur	$\chi$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{\text{acide octanoïque}}$ (%)	$Y_{\text{acide octanedioïque}}$ (%)
<b>B</b>	99,8	68,8	70,3	69,6	69,8

Conditions de réaction : composés en mélange (7 mmol), AO (1,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (80 mmol, 30%), catalyseur **B**, 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Cette réaction apporte des informations intéressantes quant au mécanisme d'action du système oxydant. En effet, lors de la formation des composés  $\alpha$ -hydroxylés, une migration de la double liaison de l'acide oléique a eu lieu en position 8 ou 10 avec changement de configuration de la double liaison (*trans*). Contrairement aux autres expériences avec l'acide oléique et l'acide linoléique où les doubles liaisons sont en position *cis*, la scission oxydative a été réalisée avec succès sur la double liaison de configuration (*trans*). Ce n'est pas le cas de tous les systèmes oxydants de la littérature (par exemple KMnO<sub>4</sub> et OsO<sub>4</sub>) connus pour ne privilégier que la position *cis*. Les conditions de scission oxydative développées sont donc non stéréosélectives et applicables à des composés chimiques *cis* ou *trans*.

En conclusion, le procédé de scission oxydative mis en place semble applicable à l'ensemble des acides gras insaturés ou des dérivés présents dans les huiles végétales. Un large panel d'acides gras à chaînes courtes peut ainsi être obtenu avec des rendements satisfaisants.

Afin de vérifier l'intérêt du procédé en catalyse homogène, il nous paraissait important d'effectuer une analyse quantitative de ce nouveau procédé selon une approche en chimie verte.

## II.5. Etude de l'éco-compatibilité du procédé

L'efficacité d'un procédé a longtemps été évaluée par le seul rendement chimique, sans tenir compte des sous-produits formés et des déchets générés. Pour répondre aux préoccupations environnementales actuelles, le concept de chimie verte a été développé au début des années 1990 [171]. Il a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances toxiques.

Des indicateurs verts (*green metrics*) ont ainsi été créés pour quantifier les impacts environnementaux liés à une transformation chimique. Leur utilisation se justifie particulièrement pour vérifier le gain environnemental des synthèses des bioproduits d'origine renouvelable.

Ainsi, pour nos travaux, le calcul d'indicateurs verts permettent de positionner le caractère éco-compatible du procédé développé par rapport à d'autres procédés de scission oxydative appliqués à l'acide oléique.

Nos calculs porteront sur les deux indicateurs suivants : l'économie d'atomes (EA) définie par Trost <sup>[172, 173]</sup> et le facteur environnemental (E-facteur) introduit par Sheldon <sup>[174-176]</sup>. Nous prendrons en compte également le nombre d'étapes du procédé et le pourcentage d'atomes de carbone renouvelables.

Pour les procédés de scission oxydative évalués, le réactif limitant est l'acide oléique, les co-réactifs étant l'agent oxydant et le co-oxydant catalytique. L'acide pélargonique et l'acide azélaïque sont considérés comme deux produits valorisables. Les sous-produits de la réaction sont les intermédiaires de synthèse, l'acide oléique n'ayant pas réagi et les produits issus de la réduction de l'agent oxydant (l'eau pour notre procédé).

Rappelons que le procédé développé comporte la formation *in-situ* du catalyseur, suivi d'un traitement à froid afin de récupérer le catalyseur par filtration, les mono- et les diacides gras étant extraits à l'acétate d'éthyle (Figure 2-36).

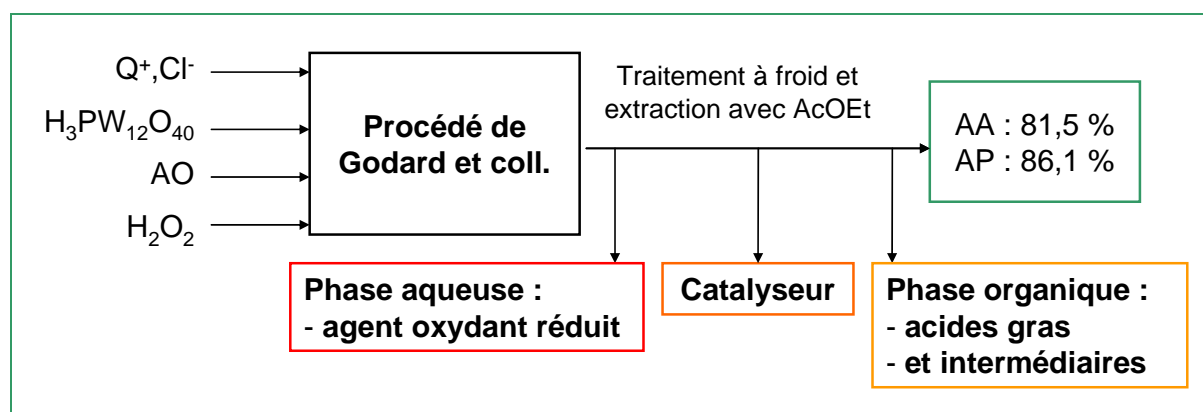


Figure 2-36 : Procédé développé par Godard et coll <sup>[177, 178]</sup>.

L'objectif est de comparer l'impact environnemental du procédé avec ceux de deux autres procédés de référence cités dans la littérature.

Le premier procédé développé par Pai et coll. <sup>[62]</sup> réalise l'oxydation de l'acide oléique avec le même système oxydant  $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  que notre procédé mais à quelques

différences près : le catalyseur est formé *ex-situ*, le traitement est effectué à température ambiante et les acides gras sont extraits au dichlorométhane (Figure 2-37).

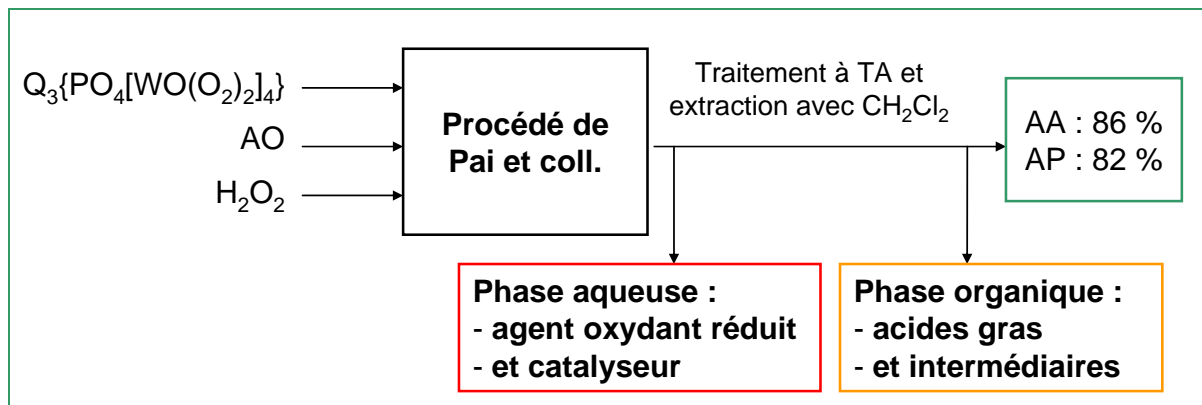


Figure 2-37 : Procédé développé par Pai et coll <sup>[62]</sup>.

Le second procédé, développé par Abboud et coll., utilise un agent oxydant usuel, le permanganate de potassium, et l'oléate de sodium (NaAO) comme substrat <sup>[96]</sup> (Figure 2-38).

A la fin de la réaction, l'acide sulfurique est ajouté pour générer les acides formés, qui sont extraits à température ambiante avec de l'acétate d'éthyle.

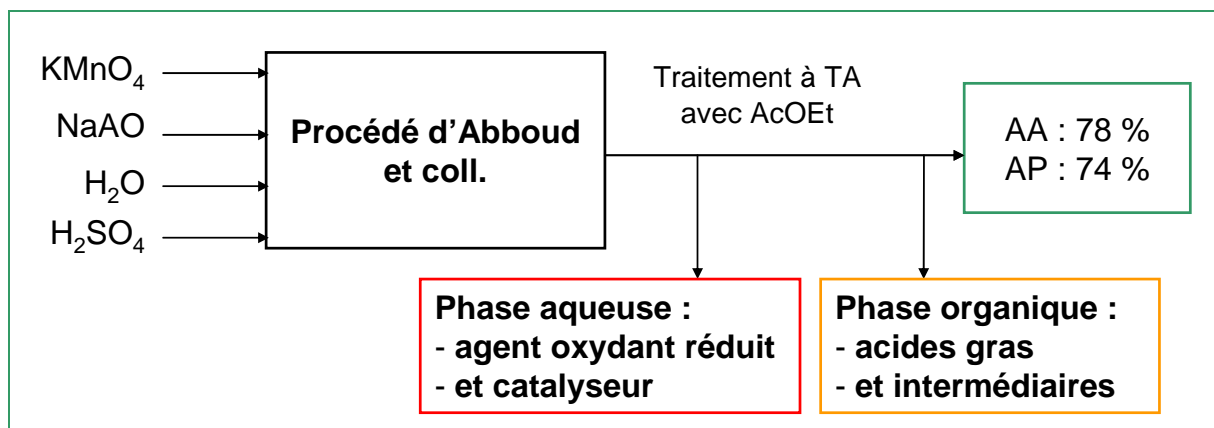


Figure 2-38 : Procédé développé par Abboud et coll <sup>[96]</sup>.

### II.5.1. Economie d'atomes

L'économie d'atomes (EA) est un paramètre qui a pour but d'optimiser l'incorporation de réactifs dans le produit final <sup>[172, 173]</sup>. Elle est calculée à partir de la masse molaire pondérée des réactifs et des produits mis en jeu, selon l'Equation 2-4.

Equation 2-4 :

$$EA = \frac{\sum_i (\nu_{produit})_i \cdot (M_{produit})_i}{\sum_i (\nu_{réactif})_i \cdot (M_{réactif})_i} \times 100$$

$EA$  : Economie d'atomes (%)

$M_{produits}$  : Masse molaire du produit  $i$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$M_{réactifs}$  : Masse molaire du réactif  $i$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

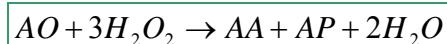
$\nu_{réactifs}$  : Coefficients stœchiométriques du réactif  $i$

$\nu_{produits}$  : Coefficients stœchiométriques du produit  $i$

Une réaction sans sous-produit conduit à une économie d'atome de 100% car il n'y a pas de perte d'atomes.

Dans les deux premiers cas d'étude, l'équation bilan de la réaction est la suivante :

Equation 2-5 :



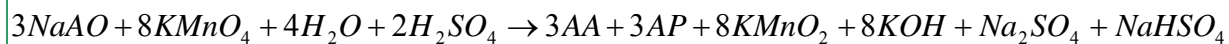
L'eau générée étant un déchet, elle n'apparaît pas dans le calcul de l'économie d'atomes (Equation 2-6).

Equation 2-6 :

$$EA = \frac{M_{AA} + M_{AP}}{M_{AO} + 3M_{H_2O_2}} \times 100$$

Dans le cas de l'oxydation par le permanganate de potassium, l'équation de la réaction est la suivante :

Equation 2-7 :



Tous les produits générés autres que l'acide azélaïque et l'acide pélargonique sont non valorisables donc considérés comme des déchets. L'économie d'atomes s'exprime donc avec la formule suivante :

Equation 2-8 :

$$EA = \frac{3M_{AA} + 3M_{AP}}{3M_{NaAO} + 8M_{KMnO_4} + 4M_{H_2O} + 2M_{H_2SO_4}} \times 100$$

Ainsi, les résultats des calculs de l'économie d'atomes pour les trois procédés sont

répertoriés dans le [Tableau 2-19](#).

**Tableau 2-19** : Economie d'atomes des trois procédés.

Procédé	EA (%)
Godard et coll.	90,1
Pai et coll.	90,1
Abboud et coll.	42,5

L'économie d'atomes pour les deux premiers procédés est la même, car ils impliquent le même système oxydant constitué de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Nous observons que ces conditions de scission oxydante permettent une nette amélioration de l'économie d'atomes, en comparaison avec un système oxydant conventionnel.

### II.5.2. Facteur environnemental

Le facteur environnemental, ou E-facteur, permet d'évaluer les impacts environnementaux d'un procédé chimique, en décrivant la quantité de déchets générés par rapport à la quantité de produits formés, selon l'[Equation 2-9](#) <sup>[174-176]</sup>.

**Equation 2-9** :

$$E - \text{facteur} = \frac{\sum_i (m_{\text{déchets}})_i}{m_{\text{produits}}}$$

$m_{\text{déchets}}$  : Masse du déchet  $i$  (kg)

$m_{\text{produits}}$  : Masse des produits formés (kg)

Ainsi, plus le facteur environnemental est faible, moins il y a de production de déchets.

Pour le calcul des facteurs environnementaux des procédés, nous avons envisagé trois scénarios en fonction des possibilités de recyclage des catalyseurs ou des solvants.

- Scénario 1 : Sans recyclage de matière première envisagé

Aucun recyclage n'est envisagé à la fin du premier cycle pour les trois procédés. Par conséquent, sont comptabilisés comme déchets : les solvants, le catalyseur, l'oxydant n'ayant pas réagi, l'acide oléique n'ayant pas réagi, les auxiliaires de synthèse, les produits secondaires et la phase aqueuse contenant l'oxydant sous sa forme réduite.

- Scénario 2 : Des recyclages de matière première sont considérés entre deux cycles d'oxydation

On considère que pour les trois procédés, le solvant d'extraction (acétate d'éthyle ou dichlorométhane) est recyclé une fois pour une deuxième réaction. La masse de ce déchet est ainsi diminuée par deux en comparaison du cas où le recyclage n'est pas envisagé.

Dans le procédé de Godard et coll., le catalyseur peut être recyclé une fois grâce au traitement à froid. La phase aqueuse étant également recyclée, seulement la moitié de l'eau oxygénée (5 éq., correspondant à l'oxydant) de départ est introduite pour la deuxième oxydation. Enfin, les masses des produits (AA et AP) sont calculées en fonction du nouveau rendement obtenu avec le recyclage du catalyseur.

Pour les deux autres procédés, aucun recyclage de l'oxydant et/ou du catalyseur n'a été envisagé par les auteurs.

- Scénario 3 : Deux recyclages successifs sont considérés pour assurer trois cycles d'oxydation

Le procédé Godard et coll. est évalué sur trois cycles de réaction, avec le même calcul de masse des déchets. Seul le recyclage des solvants est considéré pour les deux autres procédés.

Ainsi, le bilan massique des produits et des déchets des procédés de Godard et coll., de Pai et coll. et d'Abboud et coll. sont respectivement établis dans la [Figure 2-39](#), la [Figure 2-40](#), et la [Figure 2-41](#).

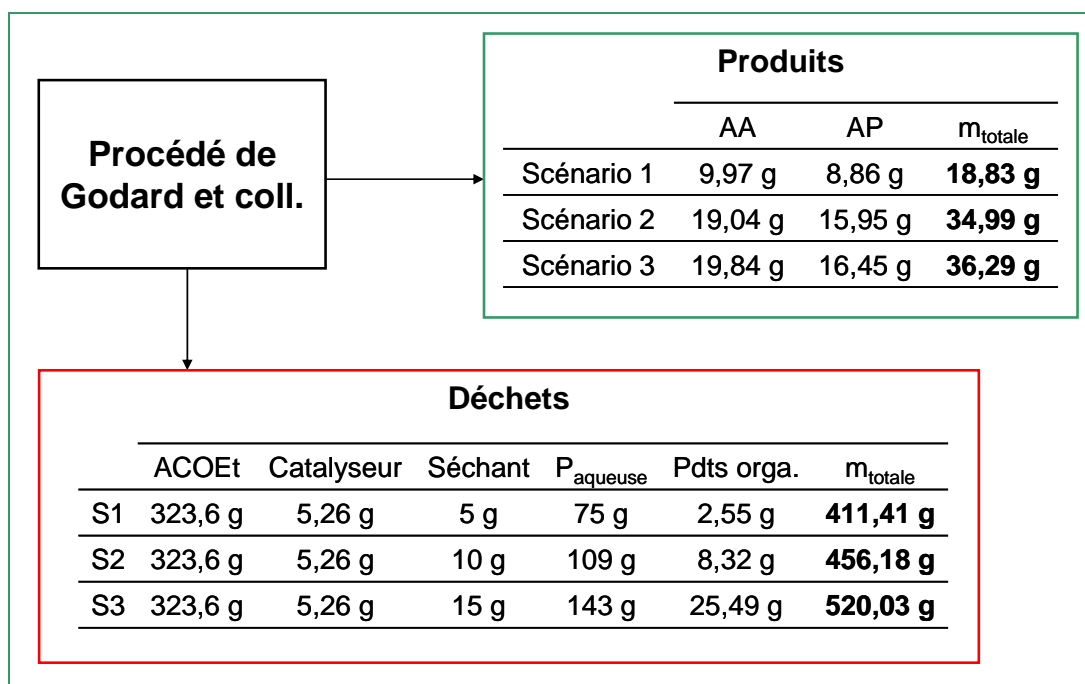


Figure 2-39 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé de Godard et coll<sup>[177, 178]</sup>.

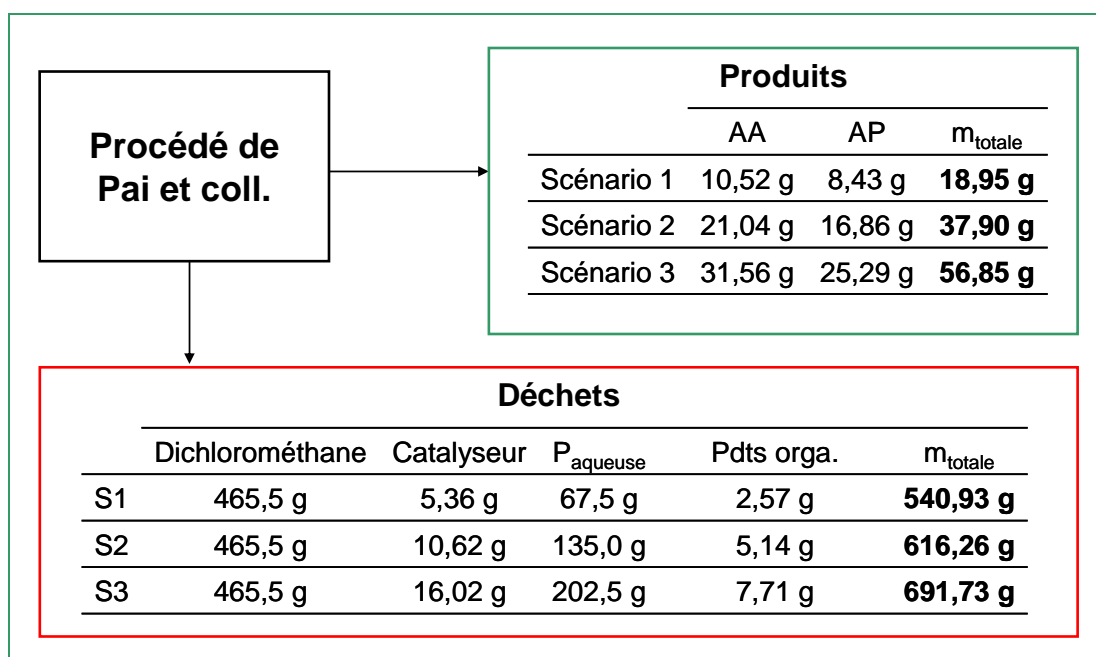


Figure 2-40 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé de Pai et coll<sup>[62]</sup>.

Procédé d'Abboud et coll.	Produits		
	AA	AP	$m_{\text{totale}}$
	9,54 g	7,61 g	<b>17,15 g</b>
	19,08 g	15,22 g	<b>34,30 g</b>
	28,62 g	22,83 g	<b>51,45 g</b>

Déchets									
	ACOEt	KMnO <sub>2</sub>	Séchant	P <sub>aqueuse</sub>	KOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHSO <sub>4</sub>	Pdts orga.	$m_{\text{totale}}$
S1	323,6 g	19,05 g	5 g	650 g	9,69 g	3,06 g	2,60 g	4,04 g	<b>1017,04 g</b>
S2	323,6 g	38,10 g	10 g	1300 g	19,37 g	6,11 g	5,20 g	8,08 g	<b>1711,18 g</b>
S3	323,6 g	57,15 g	15 g	1950 g	29,06 g	9,17 g	7,80 g	12,12 g	<b>2404,25 g</b>

Figure 2-41 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé d'Abboud et coll.<sup>[96]</sup>.

Finalement, les facteurs environnementaux ont été calculés pour les trois procédés et en fonction du nombre de recyclage. Les résultats sont répertoriés dans le [Tableau 2-20](#).

Tableau 2-20 : Facteurs environnementaux des trois procédés en fonction des scénarios.

	E-facteur		
	Godard et coll.	Pai et coll.	Abboud et coll.
Scénario 1	21,8	28,5	59,3
Scénario 2	13,0	16,3	49,9
Scénario 3	14,3	12,2	46,7

Dans tous les cas, les impacts environnementaux du procédé développé par Abboud et coll. sont beaucoup plus élevés que ceux des deux autres procédés. Le système génère en effet une masse plus importante de déchets, essentiellement due au choix de l'oxydant (permanganate de potassium) et au choix du substrat (oléate de sodium).

Dans le cas du premier scénario où aucun recyclage n'est envisagé, le E-facteur de notre procédé est plus faible que celui du procédé de Pai et coll. Ce résultat s'explique en partie par le choix du solvant d'extraction : acétate d'éthyle ou dichlorométhane. Pour un volume équivalent (350 mL) de solvant, le dichlorométhane engendre une masse de déchets plus importante.

Dans le cas du second scénario incluant un seul recyclage, le E-facteur de notre procédé conserve un avantage sur celui du procédé de Pai et coll. En effet, leur facteur environnemental s'explique par une masse plus importante de catalyseur rejetée comme



déchet, due au traitement à température ambiante qui ne permet pas sa récupération. De plus, le procédé de Pai et coll. génère une masse de phase aqueuse plus élevée du fait d'une consommation plus importante d'eau oxygénée à la fois pour l'oxydation et pour la synthèse du catalyseur. Notons que notre procédé permet de diviser par deux la quantité d'effluents aqueux par rapport au procédé de Pai et coll. et de générer des effluents moins concentrés en oxyde métallique que ceux résultant d'une oxydation par  $\text{KMnO}_4$ .

Dans le cas du troisième scénario incluant deux recyclages, le E-facteur de notre procédé devient légèrement supérieur à celui de Pai et coll., compte tenu de la baisse du rendement au cours des cycles de réaction, alors que dans le cas du procédé de Pai et coll., l'utilisation de catalyseur frais à chaque nouveau cycle de réaction, permet de conserver le même niveau de production.

En conclusion, le procédé de scission oxydative développé dans ce travail présente un impact environnemental minimal pour le scénario 2 intégrant deux cycles de réactions avec recyclage.

### II.5.3. Bilan des indicateurs verts

Le nombre d'étapes impliquées dans le procédé et le taux d'atomes de carbone renouvelable dans les matières premières (Tableau 2-21) a été pris en compte pour compléter le bilan des indicateurs verts.

**Tableau 2-21** : Comparaison des indicateurs verts avec deux cycles de réaction.

Procédé	EA (%)	E-facteur	Nombre d'étapes	Proportion d'atomes de carbone renouvelable (%)
Godard et coll.	90,1	13,0	2	100,0
Pai et coll.	90,1	16,3	4	2,3
Abboud et coll.	42,5	49,9	4	100,0

Notre procédé comporte deux étapes au lieu de quatre pour les deux procédés de référence, car nous avons tenu compte de l'étape préliminaire de préparation du catalyseur ou de celle correspondant à la formation du sel de l'acide oléique. Enfin, la proportion d'atomes de carbone renouvelable dans les matières premières utilisées, s'élève à 100%, car l'acide oléique et l'acétate d'éthyle proviennent de ressources renouvelables contrairement au dichlorométhane.

En conclusion, nous avons montré que le procédé développé présente des indicateurs verts améliorés par rapport aux procédés décrits dans la littérature. Ces caractéristiques

permettent de vérifier que les conditions mises en œuvre répondent aux critères d'un procédé éco-compatible car elles génèrent un bénéfice environnemental.

## II.6. Tests applicatifs

L'éco-compatibilité ayant été vérifiée, le procédé apparaît particulièrement adapté à l'élaboration de bioproduits tels que des biodétergents et des biolubrifiants. C'est pourquoi, des tests applicatifs sur les produits synthétisés ont été programmés et effectués par des partenaires du projet Oléovision : la société LOBIAL et la société MAURAN.

LOBIAL est une entreprise spécialisée dans la fabrication de produits d'entretien et d'hygiène, écologiques, dont le siège est à Montbéliard.

Les acides à chaîne courte (purs ou en mélange) ont été testés dans différentes formulations biodétergentes. Les deux échantillons suivants ont été expérimentés en substitution de l'acide citrique dans des formulations de gel WC détergent :

- Acide azélaïque pur
- Acide pélargonique pur

L'acide azélaïque a présenté une trop faible solubilité pour réaliser une formulation. Les tests réalisés avec les formulations détergentes incluant l'acide pélargonique n'ont pas révélé d'efficacité en matière de pouvoir détartrant ([Annexe A](#)). En revanche, les formulations de lessive liquide intégrant l'acide pélargonique à 3% améliorent l'élimination de tâches grasses. De nouveaux essais seront programmés sur de nouvelles formulations, avec des taux de substitution plus élevés.

La société MAURAN est une entreprise toulousaine qui formule et commercialise une gamme de lubrifiants destinée aux professionnels.

L'entreprise utilise des formulations à base de triesters insaturés de triméthylolpropane (TMP) dont l'oléate de triméthylolpropane en tant que fluide de transmission. Le pélargonate de TMP ([Figure 1-23](#)) a été synthétisé à partir de l'acide pélargonique, pour substituer l'ester insaturé (trioléate de triméthylolpropane) par un ester saturé <sup>[179]</sup>. La valeur de la viscosité a été ajustée à 46 cps en réalisant un mélange des deux triesters (trioléate et tripélargonate de TMP). Une formulation a été réalisée avec 2,25% d'un additif « package de performance hydraulique ». Des tests ont montré que la formulation est compatible avec les élastomères (à base de Nitrile-butadiène et d'Éthylène-propylène-diène monomère), matériaux des joints des circuits de transmission. En effet, après deux mois d'immersion à température ambiante, on

observe un faible gonflement des joints (10-20%) et une huile limpide. Des essais complémentaires seront réalisés pour confirmer l'intérêt d'introduire ces esters dans des formulations lubrifiantes (fluide de transmission ou huile de chaîne de tronçonneuse).

\* \* \*

Pour mettre au point ce procédé de scission oxydative d'acides gras insaturés, nous avons tenu compte des impacts environnementaux. En effet, la méthode développée met en œuvre un agent oxydant non polluant en l'absence de solvant réactionnel et en présence d'un catalyseur de transfert de phase (sel d'ammonium quaternaire transformé en peroxy-complexe) recyclable une fois grâce à un traitement à froid. Toutefois, pour améliorer le recyclage du catalyseur homogène dans le milieu réactionnel, il nous a semblé judicieux de travailler en catalyse supportée.

### **III. Etude de la scission oxydative en système catalytique supporté**

Afin d'éviter l'étape de traitement à froid pour séparer le catalyseur, nous envisageons de transposer le système catalytique, en catalyse supportée. De cette façon, nous pourrions récupérer le catalyseur par une filtration en fin de réaction, en vue d'un recyclage après une éventuelle régénération du catalyseur. Cette possibilité présente un intérêt pour un transfert à plus grande échelle du procédé.

La catalyse supportée consiste à immobiliser les espèces actives, dans notre cas l'acide tungstophosphorique ou les complexes peroxopolyoxotungstates sur un support. Ces espèces, homogènes en solution, peuvent se lier de différentes manières sur un support : par interactions ioniques, de Van der Waals ou par liaisons covalentes. Les hétéropolyacides, tels que l'acide tungstophosphorique sont immobilisables sur des supports organiques (comme une résine) ou inorganiques (comme la silice) selon les propriétés des réactifs.

Deux voies sont décrites dans la littérature : l'immobilisation de l'acide tungstophosphorique (TPA) ou l'immobilisation du peroxy-anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  sur un support organique ou minéral.

#### **III.1. Etude bibliographique sur les voies de catalyse supportée**

##### **III.1.1. Immobilisation de l'acide tungstophosphorique**

L'acide tungstophosphorique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  a été supporté sur alumine <sup>[180]</sup>, sur charbon <sup>[180]</sup>, sur tamis moléculaire mésoporeux de type MCM-41 à base de silice <sup>[181]</sup> et de

titane <sup>[181, 182]</sup>, sur oxyde de zirconium  $ZrO_2$  <sup>[183, 184]</sup> hydraté ou non <sup>[185]</sup>. L'application la plus proche de notre sujet est l'époxydation des alcènes (styrène) avec l'eau oxygénée et le TPA supporté sur tamis moléculaire <sup>[181]</sup> (Figure 2-42). Dans ces travaux, il a été démontré que seule une très faible quantité de catalyseur supporté est relarguée dans le milieu.

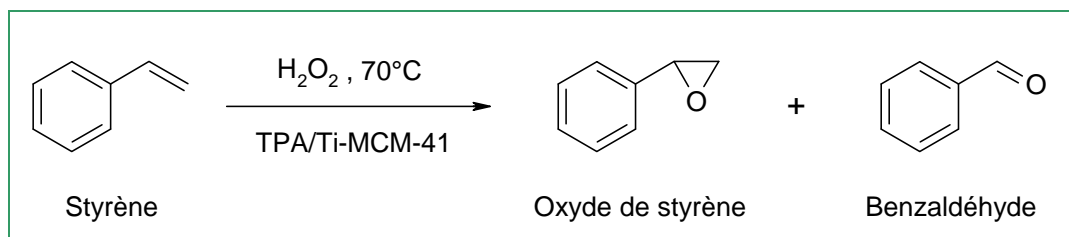


Figure 2-42 : Epoxydation du styrène par  $H_2O_2$  et TPA/Ti-MCM-41 <sup>[181]</sup>.

L'acide tungstophosphorique a également été supporté sur différents types de résines échangeuses d'ions. Les exemples sont variés : les résines échangeuses d'ions acides pour une utilisation en tant que catalyseur acide (résine Amberlyst-15 pour l'hydratation du 2-méthylpropène en 2-méthylpropanol ou l'estérification de l'acide acétique) <sup>[186]</sup>, les résines échangeuses d'anions (Amberlyst A-26 pour l'oxydation du dibenzothiophène ou du 4,6-diméthylthiophène en sulfone avec l'eau oxygénée dans l'acétonitrile, Figure 2-43) <sup>[187]</sup> ou encore les résines échangeuses de cations (CT165 pour l'hydrolyse de l'huile de palme) <sup>[188]</sup>.

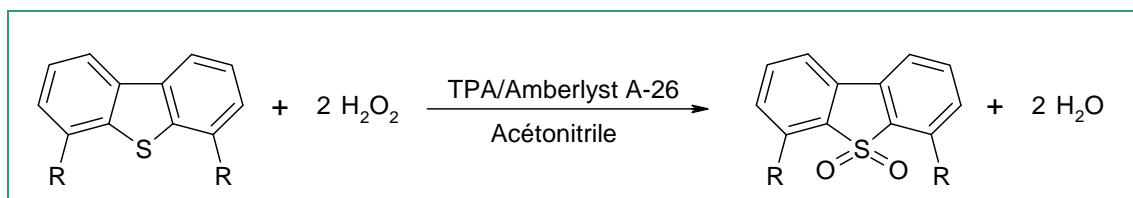


Figure 2-43 : Oxydation du dibenzothiophène (R=H) ou du 4,6-diméthylthiophène (R=CH<sub>3</sub>) en sulfone avec  $H_2O_2$  dans l'acétonitrile.

Dans tous les cas, la fixation sur la résine se fait par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide tungstophosphorique sous agitation magnétique à température ambiante pendant plus de 10 heures. Bien qu'aucune application ne corresponde à la scission oxydative d'acides gras, ces exemples nous montrent qu'il est possible de supporter l'acide tungstophosphorique sur différents types de support et notamment sur les résines échangeuses d'ions.

### III.1.2. Immobilisation de l'anion $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$

Dans des travaux antérieurs, il a été prouvé que l'espèce  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  (ou  $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$ ) est l'espèce active pour l'oxydation d'acides gras insaturés. Il est également possible de supporter cet anion sur différents supports : la silice <sup>[189]</sup>, les nanotubes halloysite <sup>[190]</sup> et les résines échangeuses d'anions <sup>[191, 192]</sup>.

En ce qui concerne les résines échangeuses d'anions, trois exemples ont été répertoriés dans la bibliographie.

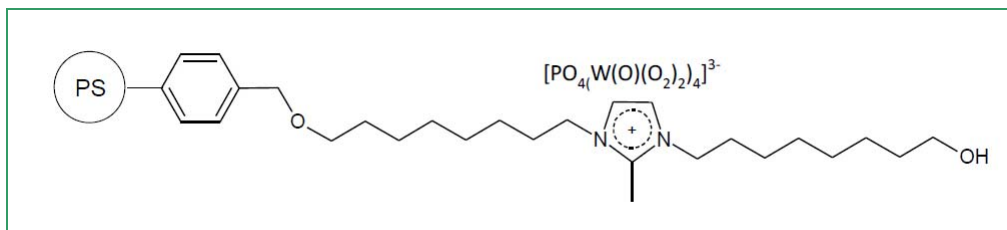
Dans le premier exemple, le catalyseur hétérogène a été préparé à partir d'une résine commerciale (Amberlite IRA-900) <sup>[192, 193]</sup>. L'anion  $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$  est initialement préformé à partir de la synthèse du peroxy-complexe solide  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . La fixation de l'anion est faite grâce à la mise en suspension de ce solide en présence d'eau oxygénée, d'acétone et de résine. Ce catalyseur hétérogène a ensuite été utilisé pour réaliser l'époxydation sélective d'oléfines terpéniques en présence d'eau oxygénée et d'acétonitrile. Une bonne conversion associée à une sélectivité en époxydes supérieure à 90% ont été observées pour divers alcènes (monoterpènes et alcool crotylique). Si la formation de certains produits hydroxylés issus de l'ouverture de l'époxyde a été observée, aucun produit de scission oxydative n'a été détecté.

Dans le deuxième cas, l'anion est fixé sur une autre résine commerciale (Amberlite IRA 958) de terminaison ammonium quaternaire à base de polymère acrylique <sup>[194]</sup>. Le catalyseur hétérogène est utilisé pour l'époxydation du cyclohexène en présence d'eau oxygénée dans le dioxane. Le taux de conversion de l'alcène est de 67% pour un rendement moyen en époxyde de 42% en 22 heures. Des sous-produits (2-cyclohexénol et 2-cyclohexénone) résultants d'une oxydation allylique ont été observés.

Dans les deux exemples précédents, l'utilisation d'un solvant organique intervient pendant la réaction. Ce point est gênant dans l'optique de développer un procédé vert.

Poli et coll. ont développé une réaction d'époxydation de l'oléate de méthyle sans solvant, en présence d'eau oxygénée et de l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  supporté sur une résine amphiphile <sup>[191]</sup>. La résine utilisée est synthétisée à partir d'une résine commerciale constituée de polystyrène-divinylbenzène, appelée résine de Merrifield, sur laquelle est branché un groupement imidazole. Un espaceur est également ajouté entre la résine et le groupement imidazole afin de s'affranchir du problème d'encombrement stérique de l'anion (Figure 2-44). L'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  se lie au groupement imidazole par interactions ioniques à partir

du solide  $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ . La résine modifiée présente l'avantage d'être amphiphile et d'interagir en tant que catalyseur de transfert de phase.



**Figure 2-44 :** Structure de la résine modifiée.

La réaction d'époxydation de l'oléate de méthyle est réalisée à 65 °C pendant 1 heure sous flux d'oxygène (50 mL.min<sup>-1</sup>). Le taux de conversion de l'oléate de méthyle est élevé (92,6%) mais le rendement et la sélectivité en époxyde sont faibles (respectivement de 14,3% et 15,4%). En revanche, la formation du diol est prédominante (sélectivité de 84,2%) et la présence des composés de clivage (nonanal et acide pélargonique) a été observée. Enfin, la résine a été recyclée et réutilisée sans perte significative de son activité.

### III.1.3. Les résines échangeuses d'ions

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les résines échangeuses d'ions sont utilisées en tant que support catalytique. La description de la structure et des propriétés des résines est indispensable pour mettre en place un système de catalyse supportée.

#### III.1.3.1. Structure des résines échangeuses d'ions

Les résines sont des matériaux organiques et synthétiques, constitués d'un squelette (ou matrice) et de groupements fonctionnels greffés sur ce squelette <sup>[195]</sup>.

- La matrice

La matrice des résines est un squelette polymérique réticulé. Différents types de matrice existent : polystyréniques, polyacryliques, formophénoliques ou polyalkylamines <sup>[196]</sup>. Par exemple, les résines polystyréniques sont issues de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène (DVB) <sup>[197]</sup>. Cette polymérisation, représentée sur la [Figure 2-45](#), conduit à un polymère réticulé, insoluble, possédant une excellente résistance physique et n'étant pas facilement sujet à la dégradation par l'oxydation, l'hydrolyse ou l'utilisation de températures élevées <sup>[198]</sup>.

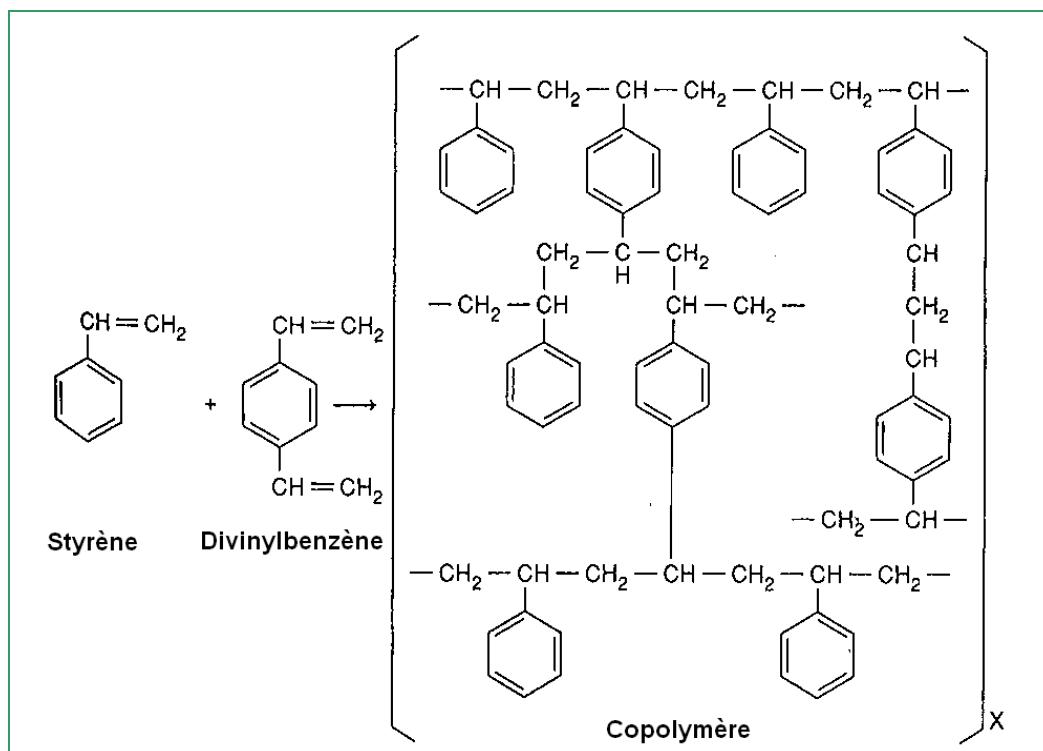


Figure 2-45 : La copolymérisation du styrène et du divinylbenzène.

Les propriétés physiques (granulométrie, stabilité, longévité) des résines échangeuses d'ions sont en relation directe avec la structure du polymère. Elles dépendent essentiellement de deux caractéristiques :

- le degré de réticulation qui correspond au pourcentage de divinylbenzène dans le polymère. La quantité de divinylbenzène utilisée peut varier sur une large gamme (2 à 16 %massique). En-dessous de 2% massique, le matériau final manque de résistance mécanique face aux changements de volume qu'il subit. Au-dessus de 16% massique, la structure du polymère résiste au gonflement (perte d'élasticité), et le coût devient élevé.

- la porosité qui correspond à l'espace vide au sein du polymère, réparti sous forme de pores. En fonction de la porosité, on distingue deux types de résines : les résines type gel (porosité naturelle, diamètre  $d \sim 1$  nm) et les résines macroporeuses (porosité artificielle,  $d \sim 100$  nm).

- Groupements fonctionnels

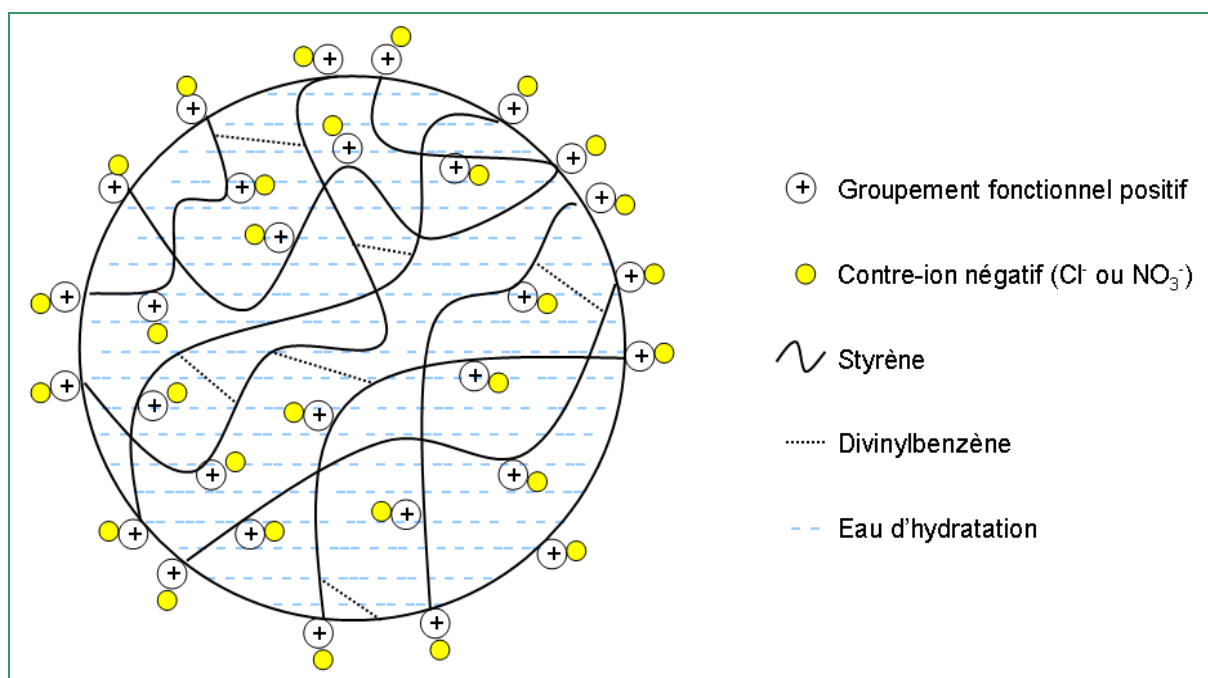
La nature des ions échangés est déterminée par la charge des groupements fonctionnels, greffés sur la matrice de la résine. Si la résine est une résine échangeuse d'anions, le polymère attire les ions chargés négativement (anions) par la présence de groupes fonctionnels chargés positivement. Et inversement, si la résine est une résine échangeuse de cations, le polymère attire les ions chargés positivement (cations) par la présence de groupes

fonctionnels chargés négativement. Les groupements fonctionnels des résines échangeuses d'anions sont généralement des ammoniums secondaires, tertiaires ou quaternaires.

- Contre-ions mobiles

Les ions mobiles associés aux groupements fonctionnels sont appelés les contre-ions et possèdent une charge opposée à ce groupement, pour préserver la neutralité électronique de la résine. Les résines échangeuses d'anions présentent des contre-ions négatifs (ion hydroxyde, chlorure, nitrate ou sulfate).

En résumé, une bille de résine peut être représentée par la [Figure 2-46](#). Ces billes sont poreuses et contiennent de l'eau d'hydratation. En générale, environ la moitié de la masse d'une résine est constituée d'eau. L'eau entoure les groupements fonctionnels et remplit les pores de la résine. Il est habituel de travailler avec des résines sèches, pour s'affranchir de la variation du taux d'hydratation.



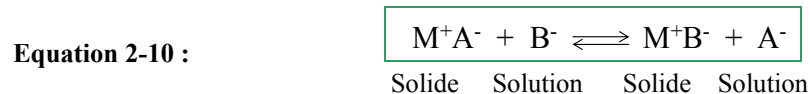
**Figure 2-46 :** Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions, constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

### III.1.3.2. Propriétés d'échange des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions, comme leur nom l'indique, sont fréquemment utilisées pour réaliser un échange d'ions. Cet échange d'ions peut être défini comme l'interchangeement réversible d'ions entre une phase solide (échangeur d'ions) et une solution, l'échangeur d'ions étant insoluble dans le milieu où l'échange est effectué <sup>[199]</sup>. Si l'échangeur



d'ions  $M^+A^-$ , portant l'anion  $A^-$ , est placé dans une phase aqueuse contenant des anions  $B^-$ , la réaction d'échange d'ions qui se produit, peut être représentée par l'équation suivante :



L'équilibre représenté par l'Equation 2-10 est un exemple d'échange d'anions, où  $M^+$  est le complément cationique, fixe et insoluble de l'échangeur d'ions  $M^+A^-$ , souvent appelé le cation fixe. Les anions  $A^-$  et  $B^-$  sont appelés les contre-ions, tandis que les ions en solution qui portent la même charge que le cation fixe de l'échangeur sont appelés les co-ions.

De la même manière, les cations peuvent être échangés à condition qu'un milieu récepteur de cations soit employé. Une représentation analogue d'une réaction d'échange de cations est décrite dans l'Equation 2-11.



- La capacité d'échange d'une résine échangeuse d'ions est une donnée très importante à connaître. Elle permet, notamment, de comparer deux résines différentes. Plusieurs définitions de capacité existent <sup>[195, 200]</sup> :

- Capacité maximale : elle correspond au nombre de groupements fonctionnels pour une quantité donnée de résine.
- Capacité apparente : elle correspond au nombre de contre-ions échangeables pour une quantité donnée de résine. Elle est inférieure ou égale à la capacité totale et est obtenue dans des conditions expérimentales données.
- Capacité utile : elle correspond à la quantité de contre-ions mobiles fixés sur la résine quand l'équilibre réactionnel n'est pas atteint. Elle est donc inférieure à la capacité maximale et dépend des conditions opératoires.

De manière générale, les capacités sont exprimées en moles ou en équivalents par kilogramme ou par litre de résine ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ,  $\text{eq.kg}^{-1}$ ,  $\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{eq.L}^{-1}$ ). La résine peut être dans un état qualifié de « résine sèche » (après déshydratation à l'étuve) ou de « résine humide », nécessitant alors, de préciser son taux d'humidité.

Le nombre d'équivalents correspond au nombre de mole de l'ion concerné multiplié par la valence (ou charge) de cet ion (Equation 2-12).

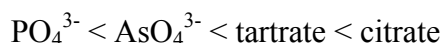
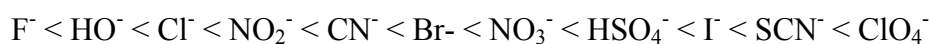
Equation 2-12 :

$$1eq. = 1mole \times valence$$

• La sélectivité est définie comme étant la propriété d'un échangeur d'ions pour présenter une activité préférentielle pour certains ions. La sélectivité des résines est influencée par plusieurs facteurs décrits ci-dessous.

- Nature du contre-ion :

- Charge de l'ion : Pour les résines ammonium quaternaire, la sélectivité de la résine augmente avec la charge de l'anion <sup>[201]</sup>. En effet, l'écrantage des charges fixées sur la résine est plus important. Ainsi, une meilleure rétention des ions divalents par rapport aux ions monovalents est observée.



- Taille de l'ion : lorsque l'ion A est remplacé par l'ion B de volume supérieur, il y a augmentation globale de volume. Si la taille de l'ion B est plus petite que l'ion A, celui-ci occupera dans la résine un volume moindre et les forces élastiques du réseau macromoléculaire tendront à contracter ce réseau, qui se trouve ainsi soulagé quant à son effort d'expansion. En revanche, si la taille de l'ion échangé est trop importante, celui-ci ne pourra pas entrer dans l'espace poral de la résine sans déformer le réseau macromoléculaire de la matrice.

- Propriétés de l'échangeur :

- sa nature,
- la taille des billes,
- le taux de réticulation : un taux de réticulation important engendre une structure rigide de la matrice, ce qui augmente la sélectivité,
- sa capacité,
- le type et le nombre de groupements fonctionnels.

- Caractéristiques de la solution ionique :

- Nature de la solution ionique : des réactions sont possibles avec d'autres substances en solution et peuvent ainsi perturber l'échange.

- Concentration de l'ion échangé : la concentration de l'ion à fixer doit être suffisante pour que l'échange soit efficace.
- Ratio de concentration.

- Temps de réaction : si le temps de mise en contact entre l'ion à fixer et l'échangeur d'ions est trop faible, le taux d'échange est moins bon.

L'influence de ces paramètres sur la sélectivité de la résine est difficilement quantifiable : il s'agit de conclusions qui résultent d'observations expérimentales.

En conclusion, les résines échangeuses d'ions sont des supports intéressants que nous retenons pour mettre en œuvre la catalyse supportée, d'après les quelques exemples relatifs à l'oxydation d'alcènes, que nous avons pu recenser.

## **III.2. Les résines échangeuses d'ions commerciales comme catalyseur hétérogène**

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec des résines commerciales pour des raisons de disponibilité, de coût et de facilité de mise en œuvre.

### **III.2.1. Choix des résines échangeuse d'ions**

D'après la littérature, la résine échangeuse d'anions Amberlite IRA 900, commercialisée par Rohm & Haas, est appropriée à de telles applications. En effet, elle permet de supporter l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  et ce catalyseur hétérogène est efficace pour l'époxydation d'alcènes avec l'eau oxygénée [202]. La résine Lewatit K7367 est de même nature mais est fabriquée par un autre fournisseur (Lanxess).

Celles-ci sont constituées d'une matrice de copolymère styrène-divinylbenzène présentant une terminaison ammonium quaternaire avec un groupe fonctionnel  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , rappelant celle de l'ion ammonium quaternaire  $\text{Q}^+$  utilisé dans le système précédent. Ces matériaux se présentent sous la forme de particules sphériques, de diamètre standard d'environ 0,6 mm. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le [Tableau 2-22](#).

**Tableau 2-22** : Caractéristiques des résines commerciales : Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367.

Propriétés	Amberlite IRA 900	Lewatit K7367
Matrice	Copolymère de styrène-divinylbenzène	Copolymère de styrène-divinylbenzène
Capacité d'échange totale	$\geq 1.00 \text{ eq.L}^{-1}$	$\geq 1.00 \text{ eq.L}^{-1}$
Taux d'humidité	58% – 64%	63% – 68 %
Taille moyenne des billes	0,650 – 0,820 mm	0,62 mm $\pm$ 0,05 mm
Masse volumique	700 g.L <sup>-1</sup>	640 g.L <sup>-1</sup>

Ces deux résines commerciales, Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367, ont été choisies car il s'agit de résines macroporeuses qui offrent une bonne accessibilité des sites à l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  volumineux et au substrat à longue chaîne hydrocarbonée (18 atomes de carbone).

### III.2.2. Dosage de la capacité des résines

Pour déterminer la quantité de résines à utiliser dans la réaction de scission oxydative de l'acide oléique, il est nécessaire d'évaluer leur capacité, c'est-à-dire, dans notre cas la capacité utile des résines sèches.

#### III.2.2.1. Essais de dosage de la capacité de la résine par la détermination des ions libérés dans le milieu

Dans un premier temps, nous avons tenté de mettre en place une méthode de dosage rapide de la capacité. Les résines ont été initialement séchées et conditionnées sous une forme anionique  $X^-$ . Le dosage des ions  $X^-$  libérés dans le milieu après la fixation du catalyseur permet de déterminer la quantité d'anions catalytiques fixés ( $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$  ou  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  dans notre cas). Ainsi, le dosage est effectué sur le filtrat de lavage de la résine après trempage sous agitation avec une solution contenant le contre-ion à fixer (16 heures).

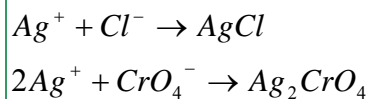
Les données bibliographiques mentionnent que l'échange anionique a été effectué avec la résine conditionnée sous la forme chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ou sous la forme nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )<sup>[192, 203]</sup>. Ainsi, deux protocoles ont été mis en place : un protocole de dosage des ions  $\text{Cl}^-$  et un protocole de dosage des ions  $\text{NO}_3^-$ .

- Détermination de la concentration en ions chlorures

Le dosage des ions chlorures est envisagé par un dosage colorimétrique selon la méthode de Mohr. Dans le filtrat (volume prélevé), quelques gouttes d'une solution de chromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) sont préalablement introduites. Une solution de nitrate

d'argent est versée goutte à goutte. Le solide à base de chlorure d'argent AgCl de coloration blanche se forme (Equation 2-13). Lorsque tous les ions chlorures ont réagi, un précipité rouge brique de chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> apparaît en présence des ions argent Ag<sup>+</sup> en excès. Le changement de couleur marque la fin du dosage des ions chlorures.

Equation 2-13 :



Le volume équivalent permet de déterminer la concentration en ions chlorures, et donc la quantité libérée dans le milieu (Equation 2-14).

Equation 2-14 :

$$[Cl^-] = \frac{V_{\text{éq}} \times [Ag^+]}{V_{Cl^-}}$$

Par cette méthode de calcul, les valeurs de la capacité de la résine sont de l'ordre de 0,945 meq.g<sup>-1</sup> de résine sèche (soit 0,945:3=0,315 mmol.g<sup>-1</sup> en PW<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>3-</sup>). Cependant, ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues dans la bibliographie : 0,59 mmol.g<sup>-1</sup> de résine sèche en PW<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>3-</sup> (soit 1,77 meq.g<sup>-1</sup> de résine sèche<sup>[192, 193]</sup>, échange effectué à partir de résine conditionnée sous la forme NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

A titre indicatif, la capacité maximale indiquée par le fournisseur est de 4,2 meq.g<sup>-1</sup> de résine sèche sous la forme Cl<sup>-</sup> pour la résine Amberlite IRA 900 (une valeur bien au-dessus des valeurs expérimentales).

- Détermination de la concentration en ions nitrates

Si la résine est conditionnée sous la forme nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), le dosage des ions nitrates libérés dans le milieu est envisagé par spectrométrie UV. Le filtrat est dosé par ajout de l'acide phénoldisulfonique et de l'ammoniaque. Le complexe ainsi formé est l'acide nitrophénoldisulfonique et présente une coloration jaune. Un balayage des longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 900 nm permet de déterminer l'absorbance maximale du complexe à 408 nm. A cette longueur d'onde, une gamme d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été réalisée. Cependant, les valeurs de capacité de la résine (0,042 meq.g<sup>-1</sup> de résine sèche) ainsi obtenues sont plus de 40 fois inférieures à celles obtenues dans la littérature. Le dosage par spectrométrie UV n'est pas concluant avec le milieu étudié, du fait d'interactions probables avec l'excès d'acide tungstophosphorique (TPA) ou de catalyseur.

Par conséquent, le dosage de la capacité utile de la résine sèche a été réalisé par des méthodes plus coûteuses : par analyse élémentaire pour les éléments C, H, N et par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour les éléments W, P. Les résultats sont présentés dans l'[annexe B](#).

### III.2.2.2. Dosage de la capacité de la résine par analyses ICP-OES

Les analyses ICP-OES permettent d'évaluer le pourcentage massique du phosphore et du tungstène des échantillons de résine après l'échange d'ions. Ces valeurs permettent de calculer le rapport atomique P/W par l'équation suivante ([Equation 2-15](#)) :

**Equation 2-15 :**

$$(W/P)_{\text{exp}} = \frac{\%W / M_w}{\%P / M_p}$$

$\%P$  : Pourcentage massique de phosphore dans la résine

$M_p$  : Masse molaire de l'atome de phosphore ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\%W$  : Pourcentage massique de tungstène dans la résine

$M_w$  : Masse molaire de l'atome de tungstène ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

De plus, la capacité de la résine est déterminée par deux méthodes de calculs (à partir de  $\%P$  ou de  $\%W$ ) exprimées par les équations suivantes ([Equation 2-16](#), [Equation 2-17](#)).

**Equation 2-16 :**

$$\text{Capacité}(\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}) = \left[ \frac{\%P \times 0,01}{M_p} \right]$$

$\%P$  : Pourcentage massique de phosphore dans la résine

$M_p$  : Masse molaire de l'atome de phosphore ( $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ )

**Equation 2-17 :**

$$\text{Capacité}(\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}) = \left[ \frac{\%W \times 0,01}{M_w} \right] \times \frac{P}{W}$$

$\%W$  : Pourcentage massique de tungstène dans la résine

$M_w$  : Masse molaire de l'atome de tungstène ( $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ )

P / W : Rapport atomique de phosphore par rapport au tungstène

Ces deux méthodes de calculs conduisant aux mêmes résultats, l'[Equation 2-16](#) sera utilisée dans la suite de l'étude.

### III.2.3. Effet des étapes de préparation et de traitement de la résine

Les résines choisies sont commercialisées sous la forme chlorure  $\text{Cl}^-$ , qui peut être interchangeée par un autre anion. Dans des travaux précédents, il a été montré qu'avant d'introduire  $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$ , il était préférable de convertir entièrement l'anion interchangeable sous la forme nitrate  $\text{NO}_3^-$  [192, 203]. Cela évite l'oxydation des ions chlorures aboutissant à la dégradation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou du groupement peroxy-complexe [198]. Dans un premier temps, nous avons vérifié, si le conditionnement initial sous la forme nitrate se justifiait (Tableau 2-23). Pour cela, nous avons comparé les performances de deux résines vis-à-vis de la scission oxydative d'acide oléique :

- l'une préparée à partir de résine conditionnée sous la forme chlorure  $\text{Cl}^-$
- et l'autre sous la forme nitrate  $\text{NO}_3^-$ .

Les capacités des résines obtenues ont alors été calculées et sont présentées dans le Tableau 2-23. Les gains relatifs de masse ont été également déterminés selon l'Equation 2-18.

Equation 2-18 :

$$\Delta m(\%) = \left( \frac{m_{résine}^f - m_{résine}^i}{m_{résine}^i} \right) \times 100$$

$m_{résine}^i$  : Masse initiale de la résine avant imprégnation (g)

$m_{résine}^f$  : Masse finale de résine après immobilisation du catalyseur (g)

Dans le procédé précédent, a été mise en évidence la nécessité d'un excès d'eau oxygénée pour réaliser la scission oxydative. Nous choisissons donc de travailler dans un système AO/ $\text{H}_2\text{O}_2$  de *ratio* molaire 1/7,5 avec le catalyseur supporté sur résine et dans un milieu sans solvant.

Tableau 2-23 : Influence du contre-ion échangé lors de la fixation du catalyseur sur la résine.

Contre-ion initial	Gain de masse de la résine (%)	Capacité de la résine ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	$\chi_{\text{AO}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)	$Y_{\text{EP}}$ (%)	$Y_{\text{DI}}$ (%)
$\text{Cl}^-$	87,1	0,397	8,1	1,6	0,5	2,3	0,0
$\text{NO}_3^-$	86,9	0,387	20,8	1,2	0,0	9,3	0,9

Conditions de réaction : Résine Amberlite IRA 900, mode de fixation dans une solution de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_3\text{PW}_4\text{O}_{24}$  dans acétone/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 60 °C, 5 h, sans solvant.

D'après les résultats du Tableau 2-23, le fait de substituer les ions chlorures par les ions nitrates avant l'échange avec l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  n'entraîne pas de changement

significatif sur le gain de masse, ni sur la capacité de la résine : l'échange d'anion s'est effectué de la même manière.

En revanche, le taux de conversion de l'acide oléique est plus important avec une résine conditionnée initialement sous la forme nitrate, ce qui confirme les observations faites par Villa de P. et coll. [192, 203].

En effet, il a été prouvé que les résines échangeuses d'anions conditionnées sous la forme  $\text{Cl}^-$  provoquent la décomposition de l'eau oxygénée [198]. Après l'immobilisation de l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , les ions chlorures encore présents sur un certain nombre de sites, pourraient agir sur la décomposition partielle de l'eau oxygénée, provoquant une baisse du taux de conversion.

Par conséquent, nous retenons qu'il est préférable de convertir au préalable la résine sous la forme  $\text{NO}_3^-$  pour poursuivre notre étude.

L'analyse des résultats du [Tableau 2-23](#) montre que l'acide oléique est faiblement converti en époxyde, le premier intermédiaire de la réaction oxydative. De plus, la scission oxydative n'est pas observée en catalyse triphasique liquide/liquide/solide puisque les rendements en AA et AP sont quasi nuls. Il apparaît probable que le contact entre les trois phases (oxydant/substrat/catalyseur supporté) ne soit pas favorable, compte tenu de la non-miscibilité de l'acide oléique et de l'eau oxygénée.

En travaillant sur le mode de traitement post-réactionnel de la résine, nous avons montré qu'un protocole consistant à laver simplement la résine filtrée, par 30 mL d'acétone, n'était pas suffisant pour extraire la totalité des produits ou réactifs des pores de la résine. Une mise en contact de la résine avec le même volume d'acétone, pendant une heure, permet d'augmenter le taux de récupération des composés logés dans les pores. En effet, le [Tableau 2-24](#) montre l'influence non-négligeable du protocole de lavage qui permet de récupérer l'acide oléique, et ainsi de diminuer le taux de conversion. Il est donc important de procéder à un lavage par mise en contact résine/solvant, afin de ne pas surestimer le taux de conversion en acide oléique.

**Tableau 2-24** : Influence du lavage de la résine sur les rendements.

Lavage	$\chi_{\text{AO}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)	$Y_{\text{EP}}$ (%)
Mise en contact avec acétone pendant 1 h	8,1	1,6	0,5	2,3
Sans mise en contact	30,6	0,8	0,8	1,0

Conditions de réaction : Résine Amberlite IRA 900, mode de fixation à partir de  $\text{Q}_3$ , 60 °C, 5 h, sans solvant.



Les résultats du [Tableau 2-24](#) nous indiquent cependant que l'acide oléique pénètre bien au sein des pores de la résine (bonne diffusion).

En définitive, il nous a paru nécessaire de réaliser un certain nombre d'expériences afin de mettre en place les protocoles de préparation et de traitement post-réactionnel de la résine.

### III.2.4. Influence du mode d'échanges d'ions sur la capacité de la résine

Deux modes de préparation de résines ont été retenus :

- **Mode Q<sub>3</sub>** : Mode d'échange d'ions à partir d'une solution de  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

Cette méthode est décrite dans la littérature et s'inscrit dans la logique du procédé précédent. Il s'agit d'immobiliser l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  sur la résine : l'échange est réalisé à partir d'une solution de  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  dans un mélange eau oxygénée/acétone (75/25 %vol) <sup>[192]</sup>.

- **Mode TPA** : Mode d'échange d'ions à partir d'une solution d'acide tungstophosphorique

Cette seconde méthode a été envisagée afin d'éviter l'étape de formation du complexe  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  et donc de simplifier le procédé. Il s'agit d'immobiliser les anions présents dans une solution d'acide tungstophosphorique.

Grâce aux analyses ICP-OES, le rapport atomique expérimental (W/P) des résines ainsi préparées a été calculé ([Equation 2-15](#)). Ce rapport est comparé en fonction des deux modes d'échange d'ions ([mode Q<sub>3</sub>](#), [mode TPA](#)) ([Tableau 2-25](#)).

**Tableau 2-25** : Effet du conditionnement des résines sur leurs propriétés.

Résine	Mode d'échange	% W	% P	(W/P) <sub>th</sub>	(W/P) <sub>exp</sub>	Capacité de la résine (mmol.g <sup>-1</sup> )	Gain de masse de la résine (%)
Amberlite IRA 900	Q <sub>3</sub>	30,76	1,20	4	4,3	0,387	86,9
Lewatit K7367	Q <sub>3</sub>	32,37	1,28	4	4,3	0,413	83,0
Amberlite IRA 900	TPA <sup>a</sup>	31,85	0,46	12	11,7	0,149	77,4
Lewatit K7367	TPA <sup>a</sup>	32,23	0,48	12	11,3	0,155	76,4
Lewatit K7367	TPA <sup>b</sup>	45,69	0,66	12	11,7	0,213	147,7
Lewatit K7367	TPA <sup>c</sup>	48,21	0,69	12	11,8	0,223	159,1

<sup>a</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,05 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

<sup>b</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,1 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

<sup>c</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,2 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

Dans le cas du mode de préparation Q<sub>3</sub>, le rapport expérimental W/P est proche de 4. Cela correspond au rapport théorique (W/P)<sub>th</sub> résultant de l'immobilisation de l'anion de Venturello PW<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>3-</sup> (ou {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup>) sur la résine, par échange d'ions à partir d'une solution de [n-Bu<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (préparé *ex-situ*) dans le mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acétone.

En revanche, pour le mode TPA, le rapport expérimental W/P est proche de 12. Dans ce protocole, l'acide tungstophosphorique est mis en solution dans l'eau pour l'échange d'anions sur la résine sous la forme NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Or, nous avons vu dans le chapitre bibliographique, que de nombreux anions sont susceptibles de se former à partir de l'acide tungstophosphorique [141]. Etant donné le rapport W/P obtenu, il est fort probable que l'anion PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> (formé lors de la mise en solution de l'acide tungstophosphorique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)) ait été échangé avec NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En résumé, les deux modes d'échanges d'ions (mode Q<sub>3</sub> et mode TPA) ne permettent pas d'immobiliser le même anion.

Cette différence a une répercussion sur les capacités des résines mesurées. Les capacités des résines sont plus élevées lorsque le mode Q<sub>3</sub> de préparation est utilisé. Les résultats peuvent s'expliquer par la taille des anions échangés. En effet, les peroxy-anions échangés selon le protocole Q<sub>3</sub> (PW<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>3-</sup>) sont moins encombrés stériquement, ce qui leur permet d'accéder plus facilement aux sites cationiques de la résine. Cependant, quel que soit le mode d'échange utilisé (Q<sub>3</sub> ou TPA), la résine Lewatit K7367 présente une capacité légèrement plus importante que celle de l'Amberlite IRA 900. La différence de porosité des

deux résines semble être à l'origine de ce résultat. La résine Lewatit K7367, ayant une masse volumique de  $640 \text{ g.L}^{-1}$ , plus faible que la résine Amberlite IRA 900 ( $700 \text{ g.L}^{-1}$ ), est plus poreuse. Cette plus grande porosité faciliterait les échanges d'anions, d'où une capacité plus élevée.

Enfin, la capacité de la résine augmente avec la concentration de la solution de TPA. En parallèle, le gain de masse de la résine augmente avec la concentration de TPA, ce qui indique que l'immobilisation de catalyseur est plus importante. Nous observons que pour une concentration supérieure à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , les valeurs de capacité et de gain de masse de la résine ne varient pratiquement pas, attestant que les valeurs limites sont atteintes.

### III.2.5. Influence du mode d'échange d'ions sur la conversion d'acide oléique

Des premiers essais ont été réalisés en réacteur batch avec le système AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalyseur supporté sur résine et sans solvant (Tableau 2-26). Les essais ont été effectués à des températures et durées de réaction variables en présence des deux résines Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367 préparées selon deux modes d'échange d'ions.

**Tableau 2-26** : Effet des paramètres de réaction du système AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en catalyse supportée et sans solvant.

Résine	Mode d'échange d'ions	T (°C)	t (h)	$\chi_{\text{AO}}$ (%)	$Y_{\text{EP}}$ (%)	$Y_{\text{DI}}$ (%)	$Y_{\text{ALD}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)
Amberlite IRA 900	Q <sub>3</sub>	60	5	20,8	9,3	0,9	0,0	1,2	0,0
Amberlite IRA 900	Q <sub>3</sub>	60/T.A.	5/66	42,2	2,2	11,5	0,6	1,1	0,0
Lewatit K7367	TPA	70	10	57,6	8,4	14,3	1,7	3,0	2,3
Lewatit K7367	TPA	85	10	54,3	10,0	5,7	0,0	3,5	2,6

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), catalyseur supporté (~ 6 g).

Les résultats du Tableau 2-26 montrent qu'un faible taux de conversion de l'acide oléique est obtenu dans tous les cas. De plus, les acides azélaïque et pélargonique sont produits en très faibles quantités. En effet, la réaction s'arrête aux premiers intermédiaires de l'oxydation (époxyde et diol), faisant état d'une cinétique de réaction lente.

On observe, en effet, que le catalyseur supporté ne présente pas une bonne répartition dans le milieu réactionnel, mais a tendance à se concentrer dans la partie inférieure du réacteur, malgré une agitation efficace. Le catalyseur ne se positionne pas uniformément dans le milieu biphasique, comme le fait un catalyseur de transfert de phase homogène.

Une autre résine commerciale (Amberlite IRA 958) à base de polymère acrylique et avec un groupement fonctionnel ammonium quaternaire (Figure 2-47) utilisée dans les travaux de Gelbard et coll. pour l'époxydation de cyclohexène, a également été testée avec le système AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalyseur supporté<sup>[194]</sup>. L'expérience a conduit à la rupture de la matrice polymérique des billes de résines, au cours de la réaction. Le motif acrylique est probablement sensible au système oxydant.

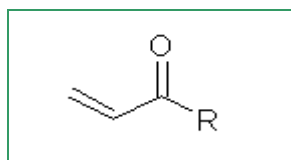


Figure 2-47 : Motif acrylique de la résine Amberlite IRA 958.

En conclusion, les conditions catalytiques mises en œuvre conduisent à un taux de conversion médiocre de l'acide oléique, sans accéder à la scission oxydative. La solution que nous avons alors envisagée pour améliorer le contact entre les deux phases et le catalyseur supporté est l'addition d'un solvant. Les travaux correspondants font l'objet du [chapitre III](#).

### III.3. Les résines amphiphiles comme autre catalyseur hétérogène

En l'absence de résultats concluants avec les résines commerciales utilisées, nous avons décidé de travailler avec les résines modifiées selon Poli et coll.<sup>[191]</sup>. Pour cela, nous avons préparé une résine amphiphile contenant un groupement imidazole et un espaceur. Celle-ci est susceptible de conférer des propriétés interfaciales au catalyseur supporté.

#### III.3.1. Synthèse de l'espaceur

La première étape consiste à synthétiser un espaceur que l'on greffera ensuite sur une résine de type Merrifield. Cet espaceur permettra une meilleure accessibilité du site actif de la résine.

L'espaceur sélectionné résulte de la réaction de *N*-alkylation d'Hofmann du 2-méthylimidazole avec le 8-chloro-1-octanol (Figure 2-48).

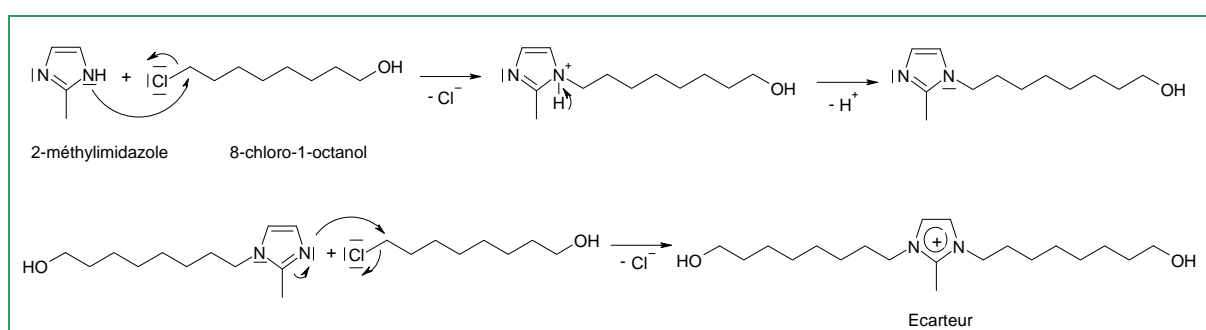


Figure 2-48 : Synthèse de l'espaceur de la résine modifiée.

Pour cette synthèse, nous avons appliqué la méthode de Poli et coll. : la réaction est réalisée en milieu basique ( $Na_2CO_3$ ) dans le diméthylformamide (DMF) à 106 °C pendant 15 heures.

A partir d'un équivalent de 8-chloro-1-octanol (par rapport à l'imidazole), un rendement très faible en produit isolé de 1,5% est obtenu. A partir de deux équivalents de 8-chloro-1-octanol, le rendement n'est pas significativement amélioré (2,3%).

Les analyses RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  du produit purifié confirment la synthèse du 1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole. En effet, un massif est obtenu à 4,46 ppm correspondant aux protons en alpha de la liaison C-N.

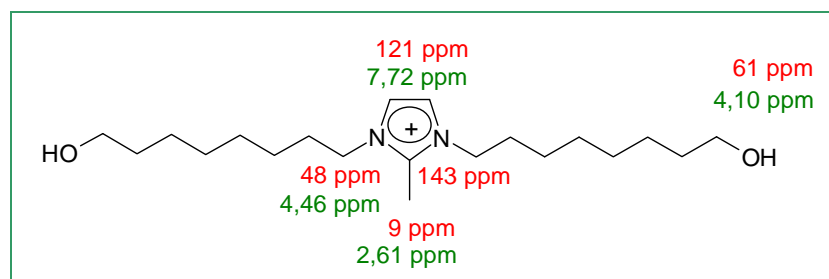


Figure 2-49 : Le composé 1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole. RMN  $^1H$  et RMN  $^{13}C$ .

### III.3.2. Fonctionnalisation de la résine

L'espaceur synthétisé a ensuite été greffé sur une résine Merrifield, dans le DMF sous atmosphère inerte à 107 °C pendant 24 heures (Figure 2-50).

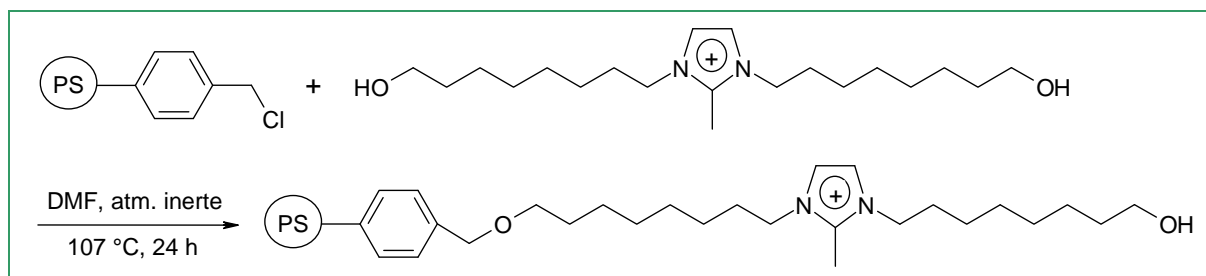


Figure 2-50 : Addition de l'espaceur sur la résine modifiée.

Différents lots de résine ont été synthétisés en utilisant des quantités variables d'espaceur. Pour chacune des résines ainsi préparées, le mode d'échange d'ions  $Q_3$  est ensuite appliqué.

Chaque catalyseur hétérogène obtenu est donc constitué de résine modifiée par les groupements imidazolium sur lesquels l'anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  est lié par interactions électrostatiques.

### III.3.3. Scission oxydative de l'acide oléique

La scission oxydative de l'acide oléique a été effectuée en présence d'eau oxygénée en tant qu'oxydant, du catalyseur supporté sur résines modifiées et en l'absence de solvant.

#### III.3.3.1. Influence de la résine synthétisée

Les résultats obtenus avec les différentes résines, préalablement synthétisées, sont répertoriés dans le [Tableau 2-27](#).

**Tableau 2-27 :** Réactions du système oxydant AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de catalyseur supporté sur la résine Merrifield modifiée.

Quantité espaceur (g) <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (éq.)	T (°C)	t (h)	$\chi_{AO}$ (%)	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)	Y <sub>AL</sub> (%)	Y <sub>EP</sub> (%)	Y <sub>DI</sub> (%)
0,111	7,5	85	1	46,0	0,0	0,0	20,9	1,7	10,1
0,111	7,5	100	5	65,7	2,1	2,1	1,8	13,6	14,1
0,111	15,0	85	5	67,0	6,2	6,5	7,3	12,3	16,7
0,111	15,0	100	5	62,4	1,6	1,7	0,8	11,9	10,5
0,111	15,0	85	8	85,1	6,1	5,9	18,5	17,7	31,1
0,462	7,5	85	5	100,0	11,9	13,7	31,5	2,4	14,8
0,462	15,0	85	5	88,7	7,9	8,5	5,7	18,4	17,5
0,462 <sup>b</sup>	7,5	85	5	99,9	36,4	32,5	24,4	1,0	10,2

Conditions : AO (9 mmol, 1 éq.), résine (~1 g), 400 tr.min<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> : quantité d'espaceur utilisée pour préparer la résine modifiée.

<sup>b</sup> : expérience réalisée avec flux d'air.

En l'absence de flux d'air, les acides azélaïque et pélagronique ne sont pas majoritairement formés au détriment des intermédiaires de scission oxydative (époxyde, diol et aldéhydes).

Les résultats du [Tableau 2-27](#) indiquent que l'utilisation d'une quantité plus importante d'espaceur lors du greffage de la résine favorise la formation des produits de scission oxydative (acides et aldéhydes). A l'inverse, la réaction s'arrête au stade de l'époxydation si une plus faible quantité d'espaceur est mise en œuvre.

Une expérience a été réalisée avec un flux d'oxygène (air) circulant à la surface du milieu réactionnel afin de favoriser l'oxydation. Poli et coll. <sup>[191]</sup> ont mis en évidence pour la réaction d'époxydation de l'oléate de méthyle sous flux d'air, une augmentation de 24% des rendements en époxyde comparés à une atmosphère sans flux d'air <sup>[202]</sup>. Dans notre cas, le flux d'air a permis une oxydation poussée de l'acide oléique, conduisant à des rendements en acides azélaïque et pélargonique respectivement de 36,4% et 32,5%.

### III.3.3.2. Recyclage de la résine Merrifield modifiée

Le recyclage de la résine préparée avec une quantité de 0,462 g d'espaceur a été évalué sur deux cycles de réactions d'oxydation de l'acide oléique. Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 2-28](#).

**Tableau 2-28** : Recyclage du catalyseur supporté sur la résine Merrifield modifiée.

Cycle	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{AL}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)
1	99,9	36,4	32,5	24,4	1,0	10,2
2	100,0	56,2	48,2	11,7	0,8	5,8

Conditions : 0,462 g d'espaceur utilisé pour préparer la résine modifiée, AO (9 mmol, 1éq.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (68 mmol, 7,5éq.), 85 °C, 5 h, 400 tr.min<sup>-1</sup>, sous flux d'air.

Les résultats obtenus sont surprenants dans le sens où les rendements en acides azélaïque et pélargonique sont significativement plus élevés lors d'une réaction effectuée avec la résine recyclée (n'ayant subi aucune étape de régénération). Cette formation d'acides se fait au détriment de la synthèse d'aldéhydes et diols. La résine recyclée conduit donc à de meilleurs résultats de scission oxydative poussée.

Ces derniers peuvent s'expliquer par une éventuelle solubilisation des peroxy-anions dans le système réactionnel en raison d'une fragilisation de la résine au fur et à mesure des essais.

En conclusion, les résines amphiphiles de type Merrifield conduisent à de meilleurs résultats en acides azélaïque et pélargonique que les résines échangeuses d'ions du type Lewatit et Amberlite. Ces premiers résultats montrent que ce type de catalyseur hétérogène pourrait être une bonne alternative pour réaliser la scission oxydative de l'acide oléique en catalyse supportée, sans solvant et en présence d'eau oxygénée. L'étape limitante s'avère être la synthèse d'espaceur, étape qui mérite d'être optimisée.

## Conclusion

Le choix de l'eau oxygénée en tant qu'oxydant apparaît judicieux afin de minimiser les impacts écologiques et économiques.

Ce chapitre révèle que cet oxydant est efficace puisque le clivage oxydatif de l'acide oléique a été réalisé avec succès en utilisant une quantité catalytique d'un peroxy-complexe de tungstène en présence d'eau oxygénée et sans solvant organique.

L'ajout de catalyseur de transfert de phase s'est avéré être indispensable pour compatibiliser le système biphasique « acide oléique (réactif)/eau oxygénée (oxydant) ». Ce catalyseur de transfert de phase permet, d'une part, de transférer l'oxygène de la phase aqueuse vers la phase organique, et d'autre part, d'augmenter la surface de contact entre les deux phases via la formation d'une émulsion huile dans eau. La solubilité partielle des acides gras dans l'eau contribue à la qualité de l'émulsion.

Le catalyseur de transfert de phase le plus performant est le chlorure de hexadécylpyridinium qui, une fois dans le milieu réactionnel à base d'eau oxygénée et d'acide oléique, se transforme *in-situ* en un peroxy-complexe  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ . L'ion pyridinium, de par son caractère lipophile, est capable de transférer efficacement le peroxy-anion qui devient le co-oxydant. Ce dernier se convertit en oxo-complexe lors de la réaction d'oxydation mais a l'avantage d'être régénéré en phase aqueuse par réaction avec l'eau oxygénée.

Les études cinétiques menées à différentes températures, mettent en évidence la formation successive d'intermédiaires de synthèse (époxyde, diol, aldéhydes), confirmant ainsi le mécanisme de la scission oxydative.

L'étude de plusieurs paramètres opératoires a permis de définir des conditions favorables à la scission oxydative de l'acide oléique. Ainsi, les meilleurs rendements en acide azélaïque et acide pélargonique, respectivement de 81,5% et 86,1%, sont obtenus à 85 °C pendant 5 heures avec le système  $AO/H_2O_2/[C_{16}H_{33}N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  de *ratio* molaire de 1/5/0,02 associé à une préparation *in-situ* du catalyseur.

Le protocole de préparation du catalyseur *in-situ* permet de limiter la perte de matière et ne nécessite donc aucune étape préliminaire de préparation et de purification. Ce fait est non négligeable en vue d'une industrialisation du procédé.



De plus, le milieu biphasique acides gras/eau facilite le traitement post-réactionnel, car l'oxydant est éliminé par décantation. Un traitement final à basse température permet de récupérer le catalyseur et de le recycler une fois, tout en conservant son efficacité.

La Figure 2-51 représente l'enchaînement des étapes du procédé de scission oxydative de l'acide oléique.

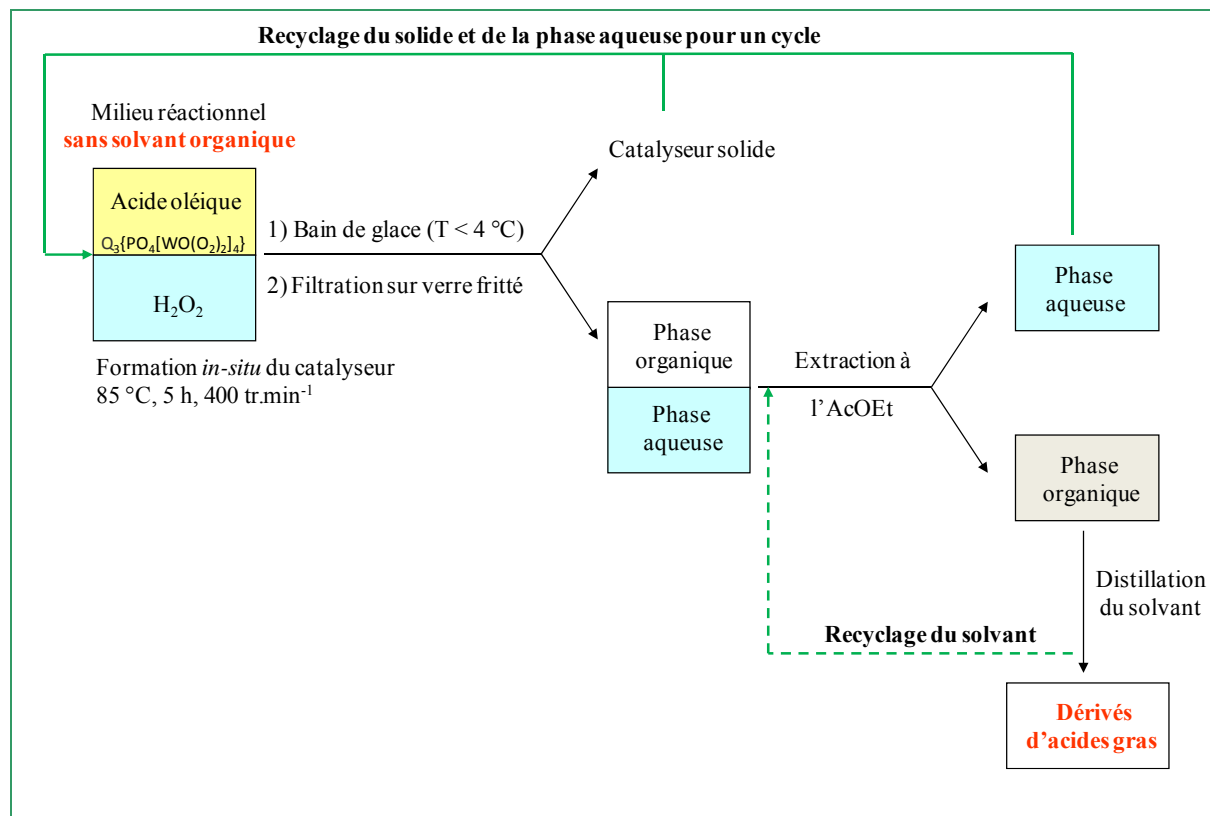


Figure 2-51 : Procédé de scission oxydative de l'acide oléique développé (brevet déposé) <sup>[177]</sup>.

Le schéma montre comment les flux matières sont organisés pour optimiser les étapes et minimiser les rejets. Les indicateurs verts calculés confirment que le procédé présente un impact environnemental réduit. En tenant compte de deux cycles de recyclage, l'économie d'atomes s'élève à 90,1% et le facteur environnemental est de 13,0.

Il est à noter que ce procédé présente l'avantage de ne pas dégrader les acides gras saturés qui peuvent être présents dans le substrat de départ (notamment dans le cas des huiles et des graisses).

Enfin, il a été démontré que le procédé peut être étendu à d'autres substrats (acides gras) comportant plusieurs doubles liaisons, à des composés hydroxylés, à des esters d'acides gras insaturés et à des époxydes. Ce procédé est non stéréosélectif puisqu'il est applicable à des composés contenant des doubles liaisons en position *cis* ou *trans*. De plus, il est

facilement transposable à d'autres acides gras insaturés et permet d'obtenir des acides à chaînes plus courtes, recherchés pour de nombreuses applications.

Afin d'envisager un recyclage plus aisé du catalyseur, un procédé en système catalytique supporté a été expérimenté dans un milieu sans solvant. L'anion polyoxotungstate  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  et l'anion peroxopolyoxotungstate  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , l'espèce active du catalyseur, ont été supportés sur des résines échangeuses d'anions (Amberlite IRA 900 et Lewatit K 7367). En l'absence de solvant assurant la miscibilité des deux phases, seuls les intermédiaires de synthèse (époxyde et diol) ont été obtenus avec de faibles rendements.

En revanche, les résines Merrifield modifiées ont permis la scission oxydative de l'acide oléique en milieu biphasique et sans solvant, avec des rendements supérieurs à 30%. Ces résines ont la particularité d'être amphiphiles et de posséder un espaceur permettant un accès plus facile aux sites cationiques de la résine. Ces expériences préliminaires sont encourageantes et offrent la possibilité de travailler en catalyse supportée, plus attrayante dans la perspective d'un transfert à plus grande échelle du procédé.



## **Chapitre III**

**Acétalisation « one-pot » de l'acide  
oléique en présence d'un système  
catalytique supporté**



## Chapitre III : Acétalisation « one-pot » de l'acide oléique en présence d'un système catalytique supporté

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible de supporter les anions issus de l'acide tungstophosphorique ( $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$  et  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) sur des résines échangeuses d'anions. Les systèmes oxydants alors développés acide oléique/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /résines échangeuses d'ions (à base d'Amberlite IRA 900 et de Lewatit K7367) ne se sont pas avérés efficaces pour la réaction de scission oxydative en milieu biphasique et sans solvant.

C'est pourquoi, nous nous sommes proposé d'associer un solvant au système catalytique supporté pour améliorer les résultats de la réaction d'oxydation de l'acide oléique. Parmi les différents solvants testés, nous verrons que certains ont conduit, non pas à la scission oxydative attendue, mais à la formation d'acétals et ce, selon un processus « one-pot » à partir de l'acide oléique. Cette réaction, permettant la formation du cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque, sera étudiée en faisant varier les conditions expérimentales (nature et quantité de catalyseur supporté, teneur en eau oxygénée, température et durée de réaction...).

### I. Oxydation de l'acide oléique en catalyse supportée avec un solvant

Dans le cadre de la réaction d'oxydation de l'acide oléique, l'action de la résine échangeuse d'ions comme agent catalytique oxydant a été étudiée en présence d'un solvant. Son rôle sera :

- de compatibiliser les deux phases, organiques et aqueuses,
- d'améliorer la diffusion des espèces dans le système triphasique (liquide/liquide/solide) en abaissant la viscosité de la phase organique à base d'acide oléique,
- d'activer l'anion (espèce catalytique oxydante) de la résine en améliorant la dissociation des ions (solvant assez polaire).

#### I.1. Choix du solvant

Plusieurs solvants ont été testés afin d'augmenter le contact entre les phases contenant l'oxydant, le substrat et le catalyseur ainsi que la diffusion des espèces dans le milieu triphasique.

- Le cyclohexane : solvant miscible avec l'acide oléique

Le cyclohexane permet de solubiliser l'acide oléique et de diminuer la viscosité de la phase organique. Rappelons que la miscibilité du cyclohexane avec l'eau est nulle.

Après réaction de l'acide oléique en présence de  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  (agent catalytique oxydant) supporté sur la résine Amberlite IRA 900, le taux de conversion de l'acide oléique et le rendement en époxyde sont très légèrement inférieurs à ceux obtenus sans solvant (Tableau 3-1). Les rendements restent très faibles, le cyclohexane ne permettant pas l'émulsion du milieu réactionnel et donc l'amélioration du contact entre les phases. Les billes de résines tendent à couler en phase aqueuse malgré l'agitation du milieu (Figure 3-1). Ainsi, l'ajout de cyclohexane n'a pas d'effet significatif sur la réaction de scission oxydative.

**Tableau 3-1** : Oxydation de l'acide oléique en présence de cyclohexane.

Solvant	T (°C)	Durée (h)	$\chi_{\text{AO}}$ (%)	$Y_{\text{EP}}$ (%)	$Y_{\text{DI}}$ (%)	$Y_{\text{ALD}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)
-	60	5	20,8	9,3	0,9	0,0	1,2	0,0
Cyclohexane	60	5	18,0	5,6	0,0	0,6	0,8	0,0

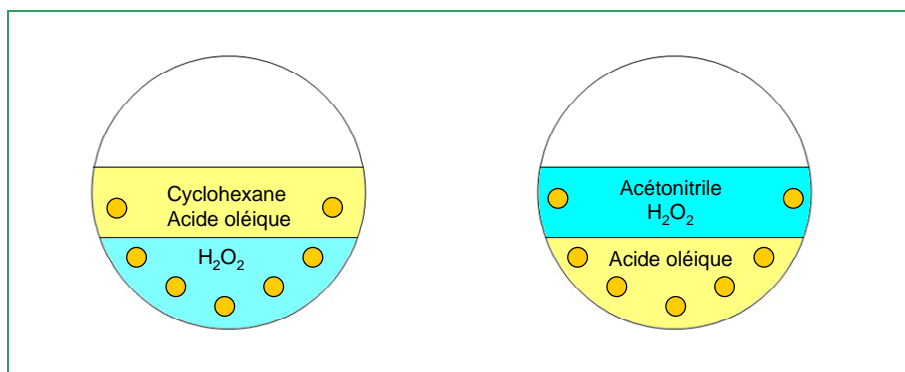
Conditions de réaction : AO (15,0 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (110,0 mmol, 30%), catalyseur supporté, mode Q<sub>3</sub>, solvant (25 mL).

- L'acétonitrile : solvant miscible avec l'eau permettant une solubilité partielle de l'acide oléique

Ce solvant, miscible avec l'eau, est répertorié comme étant efficace pour solubiliser certains époxydes d'alcènes (limonène) <sup>[193]</sup>.

Après réaction de l'acide oléique avec le même agent catalytique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  supporté sur résine, le taux de conversion de l'acide oléique et le rendement en époxyde (~10%) sont supérieurs à ceux obtenus sans solvant (Tableau 3-2). La formation de diol est également non négligeable (4%). En revanche, l'acétonitrile ne permet pas d'améliorer les rendements en produits de scission. Ces résultats, différents de ceux obtenus précédemment, peuvent s'expliquer par le fait que l'organisation du système triphasique est différente :

- la résine est majoritairement répartie en phase organique constituée d'acide oléique avant réaction (Figure 3-1)
- l'émulsion du milieu réactionnel a été observée et est favorisée par la solubilité partielle de l'acide oléique dans l'acétonitrile (9,1 g d'AO dans 100 g d'acétonitrile à 20 °C <sup>[204]</sup>).



**Figure 3-1 :** Organisation du système triphasique liquide/liquide/solide en présence de cyclohexane ou d'acétonitrile (avant réaction).

**Tableau 3-2 :** Résultats de l'oxydation de l'acide oléique avec l'acétonitrile.

Solvant	T (°C)	Durée(h)	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)
-	60	5	20,8	9,3	0,9	0,0	1,2	0,0
Acétonitrile	60	5	35,8	9,6	4,4	0,6	0,0	0,0
Acétonitrile	38/25*	9/14,5*	44,2	11,3	4,5	1,6	1,1	0,9

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), catalyseur supporté, mode Q<sub>3</sub>, solvant (25 mL).

\* : réaction à 38 °C pendant 9 heures puis à 25 °C pendant 14,5 heures.

- Recherche de nouveaux solvants solubilisant les deux phases organique et aqueuse

A la vue des résultats précédents, la recherche d'un solvant capable de solubiliser les deux phases liquides apparaît indispensable. Les tests ont été effectués dans des tubes à essais avec des milieux reconstitués AO/Eau (1/2,4 %massique) comprenant le solvant (5 V) et reproduisant le système choisi AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 éq./7,5 éq.). Les solvants testés sont : le tétrahydrofurane (THF), la méthylisobutylcétone (MIBC), le dioxane, le *tert*-butanol, le diméthylcarbonate (DMC), le méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) (Figure 3-2), la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone (Figure 3-3).

Pour les tests, les tubes à essais ont été agités manuellement pendant environ 30 secondes puis laissés au repos pendant un temps défini (1 minutes à 24 heures) avant de prendre un cliché photographique (Figure 3-2, Figure 3-3). Pour la majorité des solvants, une décantation des deux phases a été observée après une minute (Figure 3-2).

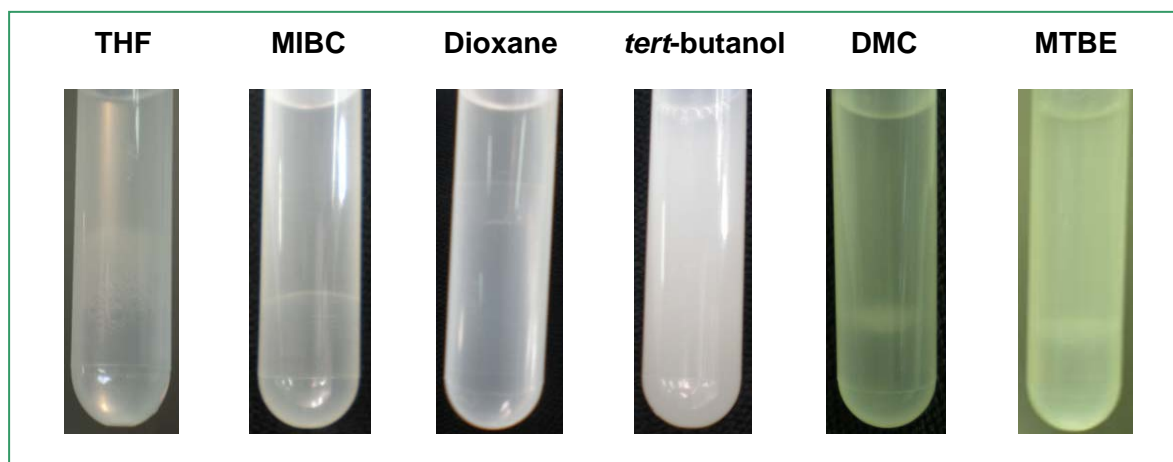


Figure 3-2 : Photos des milieux reconstitués après 1 minute de décantation.

Les tests de solubilité (Figure 3-3) ont montré que seuls les solvants NMP, DMSO et acétone, permettent d'émulsionner le milieu biphasique. Les émulsions restent stables pendant quelques heures. Après 24 heures, le milieu est encore partiellement émulsionné.

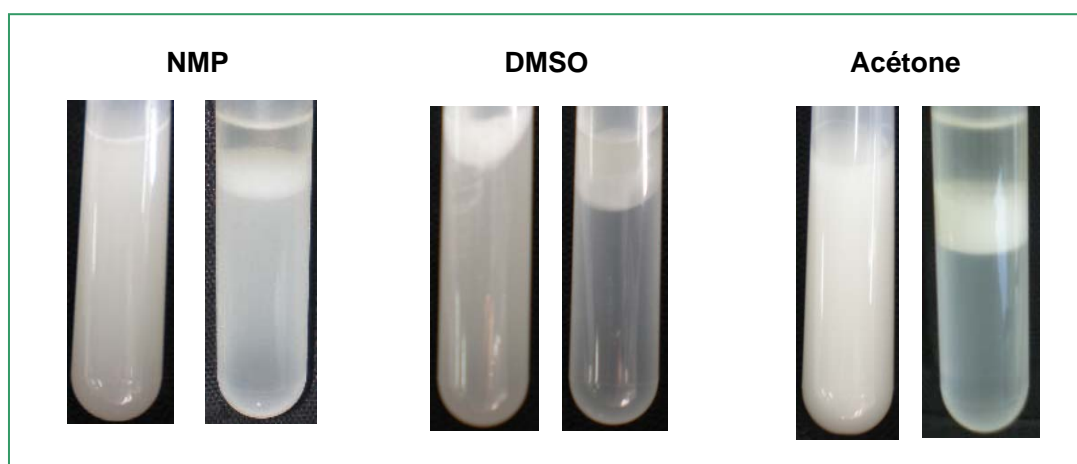


Figure 3-3 : Photos des milieux reconstitués après 1 minute et 24 heures de repos.

Parmi ces trois solvants, la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) n'a pas été retenue pour la réaction d'oxydation de l'acide oléique car c'est un solvant CMR (Cancérogène, mutagène et reprotoxique), classé R1B (substance présumée toxique pour la reproduction humaine) et sa température d'ébullition est élevée (> 200 °C), ce qui le rend difficile à éliminer.

Par contre, les deux autres solvants (DMSO et acétone) ont été testés en tant que solvant en les ajoutant au système oxydant AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/résine contenant l'agent catalytique oxydant (bien que le DMSO présente également une température d'ébullition élevée de 190,9 °C).



## I.2. Réaction en présence de DMSO

La réaction d'oxydation de l'acide oléique a été réalisée à 70 °C pendant 10 heures et en utilisant 5 volumes de DMSO ainsi que la résine Lewatit K7367 produite selon le protocole « mode TPA » (à partir d'une solution de TPA à 0,05 N). Dans ces conditions, le taux de conversion de l'acide oléique est très faible (0,2%), sans formation de produits de scission ou des intermédiaires réactionnels habituellement détectés.

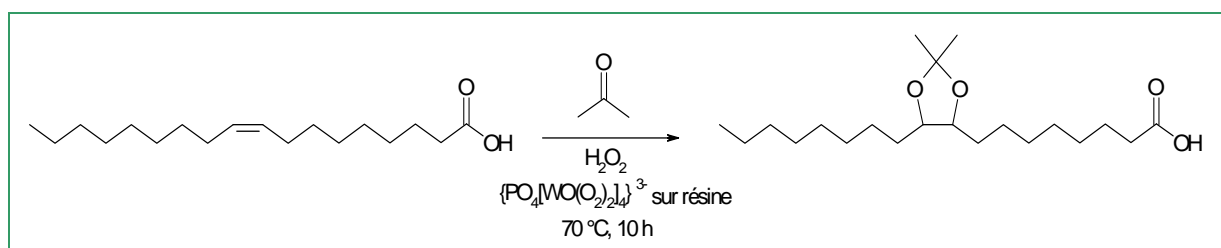
## I.3. Réaction en présence d'acétone

Les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées au système AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/agent catalytique oxydant immobilisé sur résine Amberlite IRA 900, à savoir :

- 110 mmol d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%
- un *ratio* molaire AO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/agent catalytique sur résine : 1/7,4/0,17
- une quantité de solvant de 25 mL d'acétone
- une température de réaction de 70 °C
- et une durée de réaction de 10 heures.

L'analyse CPG du milieu réactionnel impliquant l'acétone a permis d'identifier un produit majoritaire, différent des produits de scission oxydative, de l'époxyde et du diol. Ce nouveau produit a pu être isolé en réalisant une colonne de silice à l'aide d'un gradient d'élution, constitué d'un mélange Acétate d'éthyle/Cyclohexane.

Par la confrontation de plusieurs analyses en RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C DEPT 135, COSY, HSQC), complétées par des analyses en SM (spectrométrie de masse), nous avons pu identifier que le produit majoritairement formé est un cétal : le cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque (Figure 3-4). Il a alors été obtenu avec un rendement de 42,7%.



**Figure 3-4** : Formation du cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque en catalyse supportée.

De plus, le spectre RMN <sup>13</sup>C fait apparaître quatre signaux vers 80 ppm correspondants aux deux carbones du cycle de l'acétal. Ces signaux révèlent la formation de

deux diastéréoisomères, à savoir le RR/SS et le RS/SR, indiquant ainsi que la réaction est non stéréosélective.

En conclusion, la nature du produit identifié montre que l'acétone se comporte à la fois en tant que solvant et réactif. Ainsi, les conditions mises en œuvre en catalyse supportée en présence d'acétone conduisent à la synthèse d'un cétal sur la position de la double liaison. Cette réaction paraît d'autant plus intéressante qu'elle n'a jamais été décrite auparavant dans la littérature. C'est pourquoi, il nous paraissait judicieux d'étudier cette nouvelle réaction afin d'en améliorer le rendement et de l'étendre à de nouveaux substrats ou réactifs/solvants.

## II. Etude de la synthèse de cétal dans l'acétone

### II.1. Intérêt de la synthèse de cétales ou d'acétales à chaînes grasses

Tout comme les acides gras, un acétal ou cétal synthétisé à partir d'acide oléique est une molécule amphiphile : l'acide carboxylique constitue la tête polaire ayant une affinité avec la phase aqueuse tandis que la chaîne alkyle est lipophile <sup>[205]</sup>.

Bien qu'étant répertorié par un numéro CAS, le cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque, n'est pas disponible commercialement. En fait, il s'agit d'un intermédiaire de synthèse, issu de la réaction de protection d'un diol, lui-même obtenu à partir de l'acide oléique. Cette forme est très intéressante pour la synthèse de molécules fonctionnelles.

Par exemple, un dérivé de cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque a été utilisé pour synthétiser des esters de sitostérol ou de cholestérol (Figure 3-5, molécule A) <sup>[206]</sup>. Une fois la fraction diol déprotégée, ces composés présentent une activité biologique intéressante dont des propriétés antiprolifératives et apoptotiques sur des lignées cellulaires du cancer.

De plus, les acides gras hydroxylés protégés sous forme de cétales se sont avérés être des matières premières pertinentes pour la synthèse de dendrimères. Il s'agit de polymères de synthèse appartenant à la famille des nanomatériaux (Figure 3-5, molécule B) <sup>[207]</sup>. Grâce à un travail de protection/déprotection de la fonction diol de l'acide oléique sous forme de cétal, Kurawaki et coll. ont réussi à synthétiser des dendrons de façon régiosélective. Ceux-ci sont ensuite utilisés afin de produire des nanoparticules d'or polyfonctionnelles qui ont, par exemple, trouvé leur application en tant qu'enrobage pour la délivrance de médicaments.

Enfin, les chaînes grasses peuvent aussi être utiles pour modifier les propriétés physiques de composés comme la phosphocholine (Figure 3-5, molécule C). Jaeger et coll.

ont, par exemple, démontré que ces substituants polaires affectent les valeurs de transition vitreuse  $T_c$  des phosphocolines à bicouches ainsi que la taille et la répartition de la population de dérivés vésiculaires <sup>[208]</sup>.

Ces derniers exemples montrent donc que dans l'ensemble, des composés à haute valeur ajoutée sont obtenus par estérification de dérivés de l'acide oléique. Afin d'éviter toute réaction compétitive lors de cette estérification, la protection de la fonction diol est donc indispensable. De plus, cette étape de protection nécessite généralement au préalable la conversion de l'acide en ester, avant de procéder à la dihydroxylation ou à l'époxydation de la double liaison. L'acétalisation est alors suivie de la régénération de la fonction acide carboxylique qui pourra être, à son tour, modifiée selon la molécule visée.

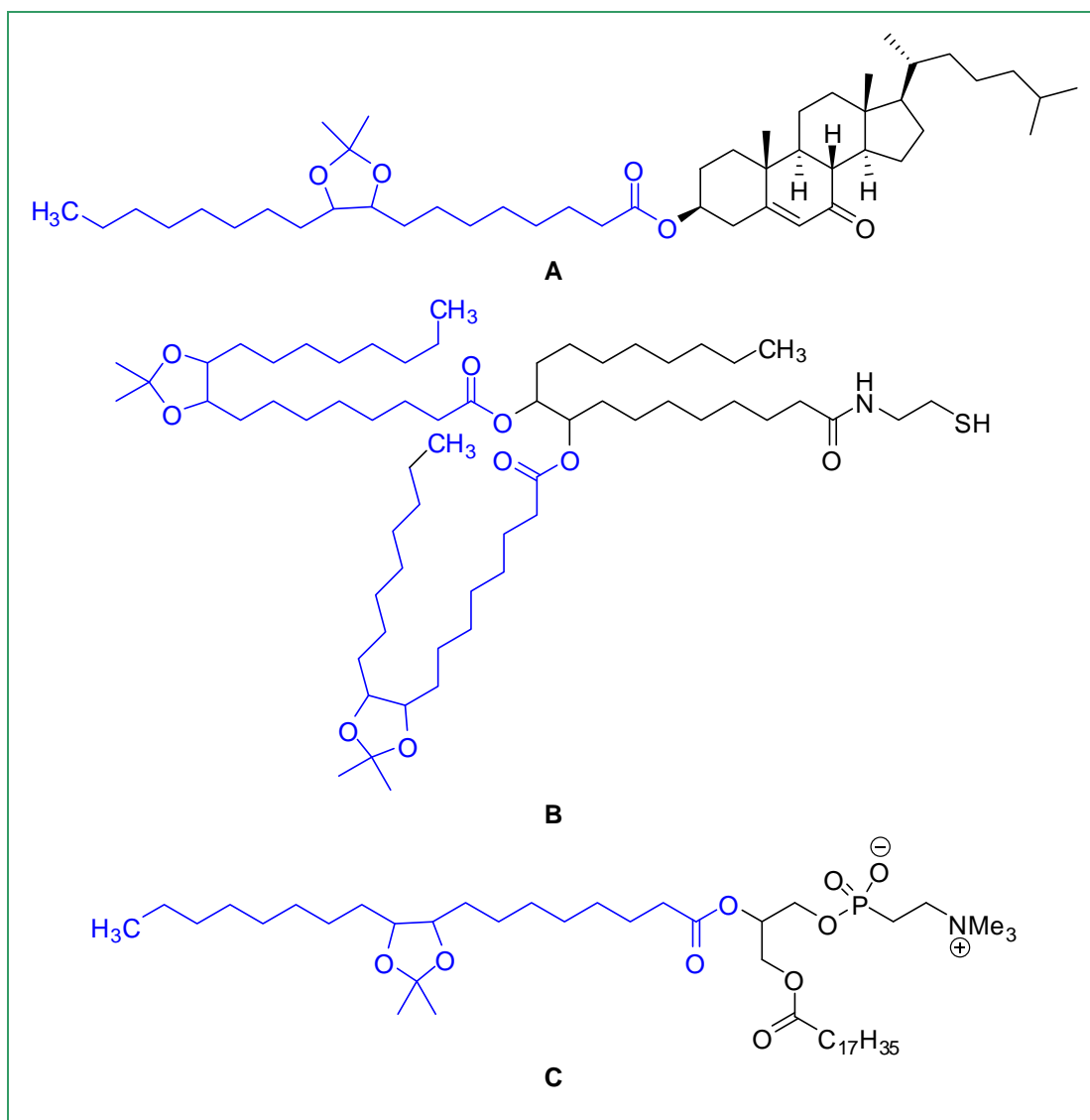


Figure 3-5 : Exemples d'utilisation de synthons d'acides gras dihydroxylés protégés.

L'acétalisation du fragment diol est le plus souvent réalisée en utilisant un acide fort (acide perchlorique <sup>[209]</sup>, acide sulfurique <sup>[210]</sup>, acide para-toluènesulfonique <sup>[211]</sup>), ce qui peut être problématique pour des composés sensibles aux acides. C'est pourquoi, des zéolithes ou résines faiblement acides telles que la Montmorillonite K-10 <sup>[207]</sup> ou l'Amberlyst <sup>[212]</sup>, ont été également employées. D'autres protocoles impliquent l'utilisation de CuSO<sub>4</sub> <sup>[213]</sup> ou ZnCl<sub>2</sub> <sup>[205]</sup> mais ces deux catalyseurs sont connus pour être assez toxiques envers les organismes aquatiques.

Les méthodes de synthèse d'acétals ou de cétals d'acide gras, jusqu'alors décrites dans la littérature comportent donc un enchaînement de plusieurs étapes (protection de la fonction acide, synthèse du diol et acétalisation) dans lesquelles des effluents polluants sont généralement générés.

Bien que la synthèse d'acétals ou de cétals à partir de l'acide oléique ne rentre pas dans le cadre du projet Oléovision, nous avons quand même choisi d'approfondir l'étude de ce procédé conduisant directement à la synthèse d'acétals ou de cétals à partir d'un acide gras insaturé agrosourcé, en évitant les étapes de réaction intermédiaires.

## **II.2. Effet des paramètres expérimentaux sur la synthèse de cétal**

Comme nous l'avons mentionné précédemment (§I.3), le cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque peut se former à partir d'acide oléique, d'acétone, d'eau oxygénée (30%, 7,5éq.) et de catalyseur hétérogène (résines échangeuses d'ions).

Notre objectif étant de développer des conditions optimales pour sa synthèse, nous avons fait varier différents paramètres expérimentaux :

- la nature et la capacité des résines échangeuses d'ions dépendant de leur mode de préparation,
- la quantité d'eau oxygénée et son mode d'introduction dans le milieu réactionnel,
- la température de réaction,
- et la durée de réaction.

### **II.2.1. Influence du mode de préparation des résines**

Pour cette étude sont utilisés les agents catalytiques oxydants (PW<sub>4</sub>O<sub>24</sub><sup>3-</sup> et PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>) immobilisés sur les résines Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367 et préparés respectivement selon les modes opératoires Q<sub>3</sub> et TPA décrits dans le [chapitre II](#). Les propriétés des résines préparées sont rappelées dans le tableau suivant :

**Tableau 3-3** : Effet du conditionnement des résines sur leurs propriétés.

Résine	Mode de préparation	% W	% P	(W/P) <sub>exp</sub>	Capacité de la résine (mmol.g <sup>-1</sup> )	Gain de masse de la résine (%)
Amberlite IRA 900	Q <sub>3</sub>	30,76	1,20	4,3	0,387	86,9
Lewatit K7367	Q <sub>3</sub>	32,37	1,28	4,3	0,413	83,0
Amberlite IRA 900	TPA <sup>a</sup>	31,85	0,46	11,7	0,149	77,4
Lewatit K7367	TPA <sup>a</sup>	32,23	0,48	11,3	0,155	76,4
Lewatit K7367	TPA <sup>b</sup>	45,69	0,66	11,7	0,213	147,7
Lewatit K7367	TPA <sup>c</sup>	48,21	0,69	11,8	0,223	159,1

<sup>a</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,05 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

<sup>b</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,1 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

<sup>c</sup> : Préparation avec une solution aqueuse à 0,2 N d'acide tungstophosphorique est utilisée.

Ces résines ont été utilisées pour la synthèse de cétal. Les essais rassemblés dans le **Tableau 3-4** montrent que toutes les résines préparées conduisent à la formation du produit désiré (Y<sub>AC</sub>) avec des taux de conversion élevés en acide oléique.

**Tableau 3-4** : Influence de la préparation de la résine sur la formation de cétal à partir de l'acide oléique.

Résine	Mode de préparation	Capacité de la résine (mmol.g <sup>-1</sup> )	χ <sub>OA</sub> (%)	Y <sub>EP</sub> (%)	Y <sub>DI</sub> (%)	Y <sub>ALD</sub> (%)	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)	Y <sub>AC</sub> (%)
Amberlite IRA 900	Q <sub>3</sub>	0,387	79,1	15,0	8,1	5,3	2,3	1,2	42,7
Lewatit K7367	Q <sub>3</sub>	0,413	82,9	9,8	6,3	3,3	2,5	1,2	58,3
Amberlite IRA 900	TPA	0,149	81,1	17,0	2,1	2,4	3,0	1,7	27,7
Lewatit K7367	TPA	0,155	86,4	20,0	3,0	3,4	3,5	2,3	34,2
Lewatit K7367	TPA	0,213	92,3	16,0	3,5	1,6	5,8	4,3	42,5
Lewatit K7367	TPA	0,223	94,4	16,5	3,2	2,5	5,0	3,2	49,9

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), 10 h, 70 °C.

Les co-produits identifiés sont l'acide azélaïque, l'acide pélargonique et leurs aldéhydes correspondants ainsi que l'époxyde (acide 9,10-époxyoctadécanoïque) et le diol (acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque).

○ Concernant les rendements en cétal, les meilleurs résultats sont obtenus avec la résine Lewatit K7367 préparée selon le [mode Q<sub>3</sub>](#). Ceci peut s'expliquer par une porosité plus importante dans le cas de la résine Lewatit K7367 et par une capacité de résine plus élevée obtenue à l'aide du [mode Q<sub>3</sub>](#).

○ On constate également que le taux de conversion de l'acide oléique augmente avec la concentration de TPA utilisée pour l'échange d'ions, ce qui favorise la formation du cétal ([Tableau 3-4](#)).

Cependant, si l'on regarde attentivement le bilan matière, il semble que des produits autres que le diol, l'époxyde, le cétal, les aldéhydes et les acides soient formés. Ce résultat pourrait être dû à la présence d'acide tungstophosphorique libre au sein des pores de la résine qui n'aurait pas été éliminé lors du lavage effectué à la fin du protocole TPA. Afin de le vérifier, nous avons intensifié l'opération de lavage en multipliant par trois le volume d'eau milli-Q utilisée jusqu'à présent pour le lavage de la résine (obtention d'un pH 7 de l'eau milli-Q). La résine alors obtenue a été de nouveau testée dans une nouvelle réaction d'acétalisation ([Tableau 3-5](#)).

**Tableau 3-5 :** Effet de la méthode de lavage lors de l'immobilisation sur la résine avec le mode TPA sur l'acétalisation de l'acide oléique.

Conditions	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{AC}$ (%)	Ecart sur le bilan de matière (%)
Lavage classique	94,4	16,5	3,2	2,5	5,0	3,2	49,9	17,3
Lavage abondant	87,0	14,7	3,5	2,0	4,5	2,7	56,0	6,3

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), Lewatit K7367, Mode TPA (0,2 N), 10 h, 70 °C.

Les résultats du [Tableau 3-5](#) montrent que la résine largement lavée permet une meilleure acétalisation de l'acide oléique bien que son taux de conversion soit plus faible. Le nouveau protocole de lavage permet ainsi d'obtenir un bilan matière plus satisfaisant et comparable aux résultats obtenus dans le cas des résines issues du [mode Q<sub>3</sub>](#) (bilan de matière bouclé à 5% près). Il semble donc que l'acide tungstophosphorique qui était encore présent dans les pores de la résine (après un lavage insuffisant) ne favorise pas la formation du cétal mais participe à la formation d'oligomères. En effet, les réactions utilisant la résine préparée selon le [mode TPA](#) ([Tableau 3-4](#)) présentent un écart moyen de 20% sur le bilan matière. Cet écart est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec le catalyseur de transfert de phase homogène, et expliqué par la présence d'oligomères.

o Les analyses en spectrométrie de masse effectuées sur les milieux réactionnels bruts (obtenus après les réactions selon le **mode TPA** du **Tableau 3-4**), ont d'ailleurs permis de mettre en évidence la présence de nombreux oligomères ( $m/z = 403, 488, 528, 672$  et  $722$ ). Une étude complémentaire a permis d'identifier certains de ces oligomères comme étant des esters.

Celle-ci a consisté à mener une réaction de saponification sur le milieu réactionnel brut obtenu avec le catalyseur supporté sur la résine Lewatit K7367 préparée selon le **mode TPA** (0,05 N). La saponification a été réalisée avec 50 mL d'une solution éthanolique de KOH (2 N) par chauffage à reflux pendant une heure. A la fin de la réaction, le pH du milieu est ramené à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N) pour faire passer les ions carboxylates sous la forme d'acides carboxyliques (AA, AP, AO, diol et cétal). Ces acides ont alors été extraits avec de l'acétate d'éthyle et les résultats figurent dans le **Tableau 3-6**.

**Tableau 3-6** : Saponification du milieu réactionnel brut après la réaction.

	<b>Avant saponification</b>	<b>Après saponification</b>
Ecart sur le bilan de matière considérant AA (%)	21,7	17,8
Ecart sur le bilan de matière sur AP (%)	21,5	19,7

L'écart sur le bilan matière diminuant d'environ 4%, on en déduit que la part d'oligomères sous forme d'esters représente environ 4% du rendement global. Ces esters pourraient être le résultat de l'estérification des fonctions acides avec les fonctions alcools du diol. Les autres oligomères sont probablement issus de la réactivité des fonctions diol ou époxyde.

Nous avons donc choisi de poursuivre nos travaux avec la résine Lewatit K7367, puisqu'elle s'est avérée plus performante pour la synthèse de céral.

### **II.2.2. Influence de la quantité d'eau oxygénée**

L'eau oxygénée joue un rôle primordial dans le système catalytique choisi. Elle fournit l'oxygène au catalyseur qui le transfère en phase organique pour l'oxydation de l'acide oléique. Ainsi, la quantité d'eau oxygénée pourrait avoir un effet sur la quantité d'oxygène transférée vers la phase organique et donc sur la réaction d'acétalisation de l'acide oléique.

Le nombre d'équivalents d'eau oxygénée pour les réactions a été doublé en présence de résine Lewatit K7367 préparée selon les deux modes TPA et Q<sub>3</sub> (Tableau 3-7).

**Tableau 3-7** : Effet de la quantité d'eau oxygénée sur la synthèse de cétal à partir d'acide oléique.

Mode d'immobilisation <sup>b</sup>	Quantité H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	χ <sub>OA</sub> (%)	Y <sub>EP</sub> (%)	Y <sub>DI</sub> (%)	Y <sub>ALD</sub> (%)	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)	Y <sub>AC</sub> (%)
TPA	7,3	86,8	6,4	3,2	2,7	4,6	3,3	34,9
TPA	15,5	97,5	14,2	4,6	2,2	7,3	5,2	35,8
TPA <sup>a</sup>	15,0	92,4	27,1	3,7	1,2	5,4	3,6	28,2
Q <sub>3</sub>	7,4	83,0	5,9	6,8	4,9	2,5	1,2	57,4
Q <sub>3</sub>	15,7	98,5	6,9	9,9	6,9	8,7	6,4	51,5

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), 10 h, 70 °C.

<sup>a</sup> : La quantité de résine est doublée.

<sup>b</sup> : La concentration de TPA utilisée pour la préparation des résines est de 0,05 N.

Lorsque la quantité d'eau oxygénée est doublée, une augmentation du taux de conversion de l'acide oléique est observée, mais sans amélioration des rendements en cétal. Seuls les rendements en produits intermédiaires (époxyde Y<sub>EP</sub>, diol Y<sub>DI</sub>), en acides pélargonique (Y<sub>AP</sub>) et azélaïque (Y<sub>AA</sub>) sont améliorés.

Nous pouvons noter que dans tous les cas, la quantité d'eau oxygénée encore présente est inférieure à 4 mmol (soit < 4%). Il y a donc dégradation de l'eau oxygénée en excès au cours de la réaction.

A la vue de ces résultats, il paraît donc préférable d'effectuer la réaction en présence de 7,4 équivalents d'eau oxygénée.

### II.2.3. Influence du mode d'introduction de l'eau oxygénée

Afin d'améliorer les rendements en cétal, il nous a semblé judicieux de modifier le mode d'introduction de l'eau oxygénée dans le milieu réactionnel au début de la réaction pour limiter le phénomène de dégradation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour cela, trois protocoles ont été établis :

- **Introduction A** : La totalité de l'eau oxygénée est introduite en début de réaction selon le protocole classique : par coulée dans l'acide oléique (contenant la résine) pendant une minute.
- **Introduction B** : La résine sous forme de PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> est d'abord prétraitée avec une solution d'eau oxygénée (7,5éq.) avant d'y ajouter successivement l'acide oléique et l'acétone. Ce prétraitement de la résine permettra la synthèse de la forme peroxy du catalyseur avant la réaction d'acétalisation.



- **Introduction C** : Addition progressive de l'eau oxygénée.

Pour éviter la dégradation de l'eau oxygénée au cours du temps dans les conditions utilisées <sup>[119]</sup>, une réaction a été effectuée par ajouts successifs d'eau oxygénée.

La mise en œuvre des trois protocoles a conduit aux résultats présentés dans le **Tableau 3-8** :

**Tableau 3-8** : Effet du mode d'introduction de l'eau oxygénée sur la synthèse de cétal.

Quantité H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Introduction H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	$\chi_{OA}$ (%)	Y <sub>EP</sub> (%)	Y <sub>DI</sub> (%)	Y <sub>ALD</sub> (%)	Y <sub>AA</sub> (%)	Y <sub>AP</sub> (%)	Y <sub>AC</sub> (%)
7,3	A	86,8	6,4	3,2	2,7	4,6	3,3	34,9
15,5	A	97,5	14,2	4,6	2,2	7,3	5,2	35,8
7,5	B	88,6	17,7	2,8	3,8	4,0	2,5	35,2
15,2	C	97,9	17,6	3,3	3,2	7,5	5,4	34,0

Conditions de réaction : Résine préparée à partir de Lewatit K7367 de capacité 0,155 mmol.g<sup>-1</sup>, 10 h, 70 °C, acétone, selon le mode d'immobilisation TPA.

<sup>a</sup> : Mode d'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : (A) la totalité en début de réaction ; (B) un prétraitement est effectué ; (C) en plusieurs portions tout au long de la réaction.

Le mode d'**introduction B** ne produit pas les effets attendus : le taux de conversion de l'acide oléique ainsi que le rendement en cétal sont comparables à ceux obtenus avec le mode d'**introduction A**. Il n'y a donc pas d'effet du prétraitement du catalyseur avec l'eau oxygénée sur la réaction.

De même, les conditions du mode d'**introduction C** ne permettent pas d'améliorer les résultats : le taux de conversion et le rendement en cétal sont similaires à ceux obtenus avec le mode d'**introduction A**. L'introduction fractionnée de l'eau oxygénée n'a pas d'incidence sur la réactivité, ce qui tend à montrer que, dans les conditions mises en œuvre, la dégradation dans le temps de l'eau oxygénée n'est pas un facteur limitant.

Pour la suite des essais, nous utiliserons donc la résine Lewatit K7367 préparée selon le mode Q<sub>3</sub> et en présence de 7,4 équivalents d'eau oxygénée introduits dès le début de la réaction dans le milieu constitué d'acide oléique et d'acétone.

#### II.2.4. Influence de la durée de réaction

L'influence du temps de réaction sur la réaction d'acétalisation de l'acide oléique a été étudiée à 70 °C en testant trois durées de réaction : 5, 10 et 16 heures (**Tableau 3-9**).

**Tableau 3-9** : Effet du temps de réaction sur la formation de cétal.

t (h)	T (°C)	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{AC}$ (%)
5	70	63,0	15,2	5,7	5,7	2,0	0,7	28,6
10	70	82,9	9,8	6,3	3,3	2,5	1,2	58,3
16	70	86,3	9,0	6,6	2,7	4,3	2,5	60,2

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), Lewatit K7367, mode Q<sub>3</sub>.

Une amélioration significative a été observée quand la durée de réaction passe de 5 à 10 heures : on observe une augmentation du taux de conversion de l'acide oléique, et simultanément, une augmentation du rendement en cétal. Une prolongation du temps à 16 heures conduit à une faible amélioration du rendement en cétal, avec des rendements en diol, acides azélaïque et pèlargonique en légère augmentation.

### II.2.5. Influence de la température

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la température de réaction sur les résultats. La réaction a été réalisée à 60 °C, 70 °C et 85 °C (Tableau 3-10).

**Tableau 3-10** : Effet de la température sur la formation de cétal.

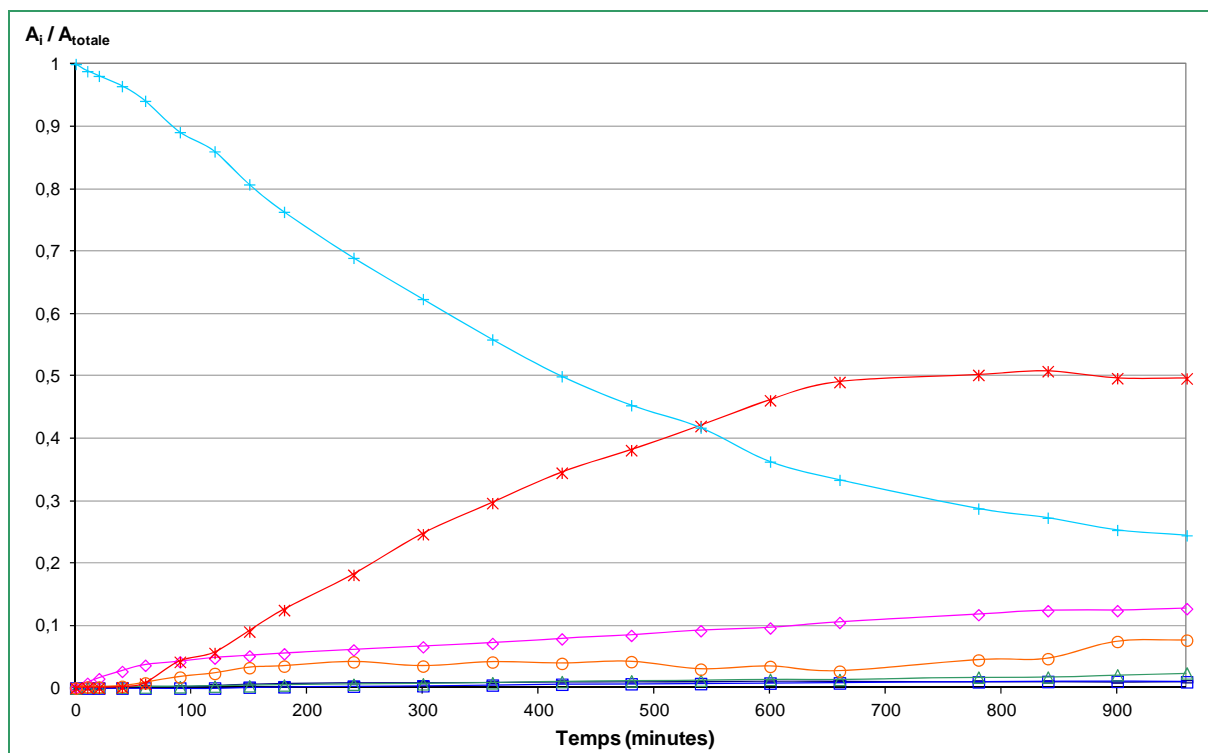
T (°C)	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{AC}$ (%)
60	66,7	12,1	3,3	4,4	1,2	0,0	48,6
70	82,9	9,8	6,3	3,3	2,5	1,2	58,3
85	83,0	5,9	6,8	4,9	2,5	1,2	57,4

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), 10 h, Lewatit K7367, mode Q<sub>3</sub>.

Dans tous les cas, une élévation de la température de 60 à 70 °C présente des conséquences significatives : augmentations importantes du taux de conversion de l'acide oléique (> 20%) et du rendement en cétal (> 10%). En revanche, l'augmentation de la température de 70 à 85 °C ne modifie ni le taux de conversion de l'acide oléique, ni le rendement en cétal. En fait, compte tenu du point d'ébullition de l'acétone, le système est déjà au reflux pour une consigne de 70 °C. Pour des raisons économiques et afin d'éviter la dégradation des résines sensibles à la température, une température de 70 °C et un temps de réaction de 10 heures sont privilégiés pour le reste de l'étude.

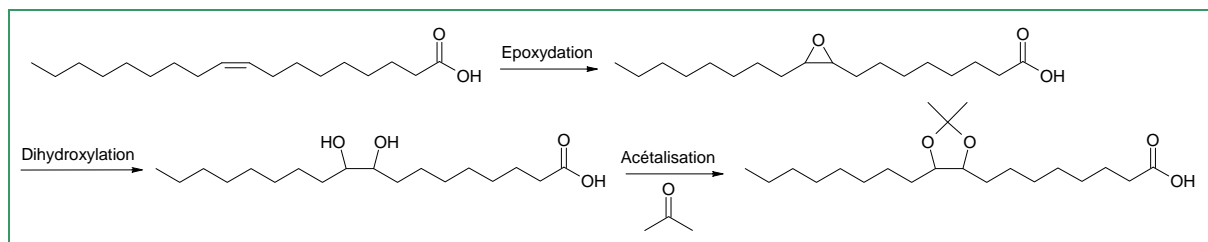
### II.3. Etude de la cinétique de réaction

Un suivi cinétique du milieu réactionnel a été réalisé en utilisant les conditions opératoires retenues précédemment. Des échantillons ont été collectés à intervalles réguliers pour être analysés en CPG. L'évolution des aires relatives des différents composés du milieu réactionnel au cours du temps est représentée sur la [Figure 3-6](#).



**Figure 3-6** : Evolution des aires relatives en fonction du temps en utilisant AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), catalyseur immobilisé sur la résine Lewatit K7367 à partir de Q<sub>3</sub>, 70 °C, A<sub>AA</sub>/A<sub>totale</sub> (Δ), A<sub>AP</sub>/A<sub>totale</sub> (□), A<sub>ALD</sub>/A<sub>totale</sub> (-), A<sub>EP</sub>/A<sub>totale</sub> (◇), A<sub>DI</sub>/A<sub>totale</sub> (O), A<sub>AC</sub>/A<sub>totale</sub> (\*), A<sub>AO</sub>/A<sub>totale</sub> (+). La fin de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est considérée comme le temps 0.

Dès le début de la réaction, l'époxyde (acide 9,10-époxyoctadécanoïque) est rapidement formé. Sa vitesse de formation diminue quand le cétal apparaît (après 60 minutes). La quantité de diol reste très faible car il est probablement consommé rapidement (pour l'acétalisation) au fur et à mesure de sa formation. Le schéma réactionnel suivant ([Figure 3-7](#)) illustre les différentes étapes proposées pour cette réaction.



**Figure 3-7** : Enchaînement réactionnel pour l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique.

Notons qu'une très faible quantité de produits de scission oxydative (aldéhydes, acides) est observée au cours de la réaction et reste stable. En effet, le peroxy-anion supporté sur la résine ne permet pas le clivage significatif de la double liaison comme observé précédemment avec le catalyseur de transfert de phase homogène (Chapitre II). La réaction d'acétalisation compétitive est vraisemblablement plus rapide en présence d'acétone. Au bout de 10 heures, la proportion de cétal dans le milieu semble stable, ce qui est cohérent avec le temps de réaction sélectionné.

## II.4. Recyclage de la résine

La possibilité de recycler la résine a ensuite été évaluée. Trois cycles de recyclage ont été effectués en réutilisant la résine lavée. Le Tableau 3-11 indique les résultats obtenus.

Tableau 3-11 : Effet des cycles de recyclage sur la formation du cétal à partir de l'acide oléique.

Cycle	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{AC}$ (%)
1	82,9	9,8	6,3	3,3	2,5	1,2	58,3
2	72,6	12,6	7,1	4,6	2,0	0,9	39,8
3	67,9	16,8	9,4	4,7	1,6	1,0	26,6

Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (25 mL), mode Q<sub>3</sub>, 10 h, 70 °C.

Après le premier cycle, sont observées des diminutions du taux de conversion de l'acide oléique et du rendement en cétal. En revanche, le rendement en époxyde augmente ce qui peut s'interpréter par une perte de capacité de la résine à catalyser la formation du diol.

La mesure de la capacité de la résine montre qu'après le premier cycle, elle n'est pas modifiée significativement. En effet, une capacité de 0,420 mmol.g<sup>-1</sup> est obtenue en fin de premier cycle, au lieu d'une capacité initiale de 0,413 mmol.g<sup>-1</sup> (l'écart est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure). En revanche, à la fin du troisième cycle, la capacité de la résine a chuté à 0,242 mmol.g<sup>-1</sup>. Une partie des anions {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup>, initialement présents, n'est plus immobilisée sur la résine. Dans la littérature, les agents oxydants sont décrits comme étant responsables de l'instabilité chimique des résines échangeuses d'ions<sup>[198]</sup>, ce qui peut expliquer en partie la perte de l'efficacité du catalyseur. Le recyclage de la résine s'accompagne donc d'une perte de rendements en cétal.

## II.5. Essai complémentaire en catalyse homogène par transfert de phase

Nous avons voulu vérifier si la formation « one-pot » du céral était également possible en utilisant un catalyseur de transfert de phase homogène tel que :  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

Pour cela, les conditions expérimentales de scission oxydative de l'acide oléique en présence de l'agent oxydant catalytique **B** préparé *in-situ* (selon la [méthode b](#)), ont été appliquées en ajoutant de l'acétone en tant que solvant (5 V). La température, limitée par le point d'ébullition de l'acétone, est abaissée à 70 °C au lieu de 85 °C. Les résultats figurent dans le [Tableau 3-12](#).

**Tableau 3-12** : Procédé développé en catalyse homogène de transfert de phase appliqué dans l'acétone.

$\chi_{\text{OA}}$ (%)	$Y_{\text{EP}}$ (%)	$Y_{\text{DI}}$ (%)	$Y_{\text{ALD}}$ (%)	$Y_{\text{AA}}$ (%)	$Y_{\text{AP}}$ (%)	$Y_{\text{AC}}$ (%)
100,0	3,2	7,5	7,4	22,0	19,2	7,4

Conditions de réaction : AO (32,5 mmol, 1 éq.),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (162,0 mmol, 30%, 5 éq.), agent oxydant catalytique **B** préparé *in-situ* (0,63 mmol, 0,02 éq.), acétone (53 mL), 5 h, 70 °C, 400 tr.min<sup>-1</sup>.

L'ajout de l'acétone dans le procédé de scission oxydative de l'acide oléique en catalyse homogène par transfert de phase conduit à la formation de céral avec un rendement faible (7,4%) en comparaison avec ceux des produits issus de la scission oxydative (~30% d'acides en C9 et d'aldéhydes). Des composés de suroxydation des produits de scission ont également été détectés par CPG : l'acide octanoïque (C18:0) avec un rendement de 10,1% et l'acide octanedioïque (diacide en C8) avec un rendement de 5,3%.

De plus, le rendement en céral obtenu à l'aide du catalyseur de transfert de phase homogène est beaucoup moins élevé que celui obtenu (28,6%) dans les mêmes conditions (5 h, 70 °C) en présence de résine échangeuse d'ions comme agent catalytique.

En conclusion, cette expérience montre l'intérêt de la catalyse supportée pour la formation sélective du céral.

### III. Généralisation du procédé d'acétalisation de l'acide oléique avec l'acétone à la synthèse d'autres acétals

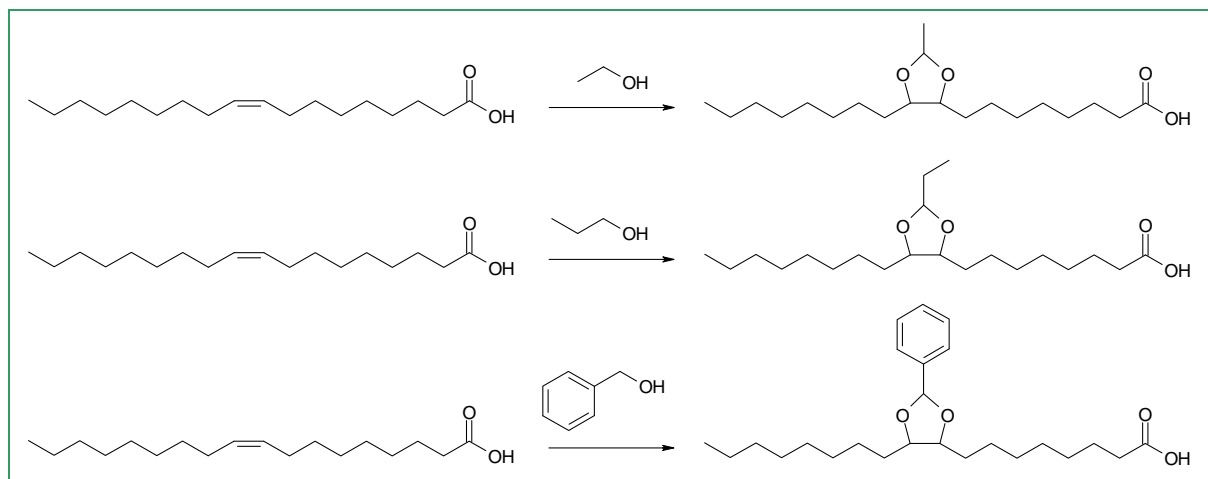
#### III.1. A partir des alcools

Comme nous l'avons vu précédemment, l'acétone, solvant de la réaction, réagit aussi pour former un cétal : le cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque. Nous avons voulu élargir la portée de cette réaction, en faisant réagir des alcools en présence du même système oxydant. En effet, nous avons supposé qu'une oxydation de la fonction alcool conduirait à la formation d'aldéhydes, qui en réagissant avec le dérivé diol de l'acide oléique, donnerait lieu à la formation d'un dérivé acétal.

L'éthanol, le propanol et l'alcool benzylique ont ainsi été testés et les acétals correspondants ont effectivement été formés avec des rendements modérés (Tableau 3-13). Le propanol permet d'obtenir le meilleur taux de conversion (75%) et le meilleur rendement en acétal correspondant (38%).

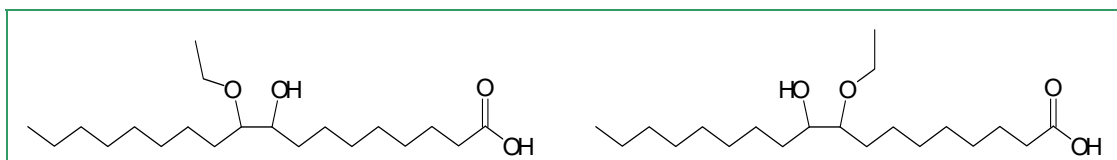
**Tableau 3-13 :** Effet du solvant sur la formation de différents acétals à partir de l'acide oléique.

Solvant	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{AP}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{EP}$ (%)	$Y_{DI}$ (%)	$Y_{AC}$ (%)
-	27,7	2,4	2,1	2,4	12,8	3,5	-
Acétone	82,9	2,5	1,2	3,3	9,8	6,3	58,3
Ethanol	68,6	0,9	0,1	4,8	6,2	9,9	19,6
Propanol	75,3	1,5	0,0	4,0	11,9	14,1	38,0
Alcool benzylique	16,5	1,5	0,0	0,0	6,6	1,2	1,4



Conditions de réaction : AO (15,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), solvant (25 mL), 70 °C, 10 h, mode Q<sub>3</sub>.

• Concernant l'utilisation de l'éthanol, le bilan matière est moins équilibré que pour les autres expériences (écart de 27%). De plus, la formation de produits secondaires présentés sur la [Figure 3-8](#) a été prouvée en CPG-SM.



**Figure 3-8 :** Détection en CPG-SM de produits secondaires lors de l'acétalisation de l'acide oléique avec l'éthanol en catalyse supportée.

• Dans le cas de l'expérience où l'alcool benzylique est le solvant, les analyses CPG ont montré qu'en fin de réaction (10 heures), l'alcool benzylique s'est converti à 25,8% en benzaldéhyde et à 4,4% en acide benzoïque dans le milieu réactionnel.

La présence de benzaldéhyde confirme donc le mécanisme supposé pour la formation d'acétal : l'alcool est d'abord oxydé en aldéhyde qui réagit ensuite avec l'intermédiaire diol formé à partir de la double liaison de l'acide oléique.

• Conformément à ce qui était attendu, aucun acétal n'a été obtenu quand la réaction se fait sans solvant.

• A la suite de ces observations, nous avons voulu vérifier que le système oxydant mis en œuvre permettait d'assurer l'oxydation d'alcools primaires comme l'ont montré Pai et coll. <sup>[62]</sup> en utilisant un système catalytique homogène à base de paires d'ions associant des cations ammoniums quaternaires à des peroxy-anions. Nous avons réalisé l'oxydation de deux alcools biosourcés, l'alcool benzylique (constituant des huiles essentielles de l'ylang-ylang et du jasmin) et l'alcool isoamylique (issu de l'huile de fusel), en présence d'eau oxygénée et du catalyseur supporté ([Tableau 3-14](#)).

**Tableau 3-14 :** Oxydation d'alcool en présence d'eau oxygénée et en catalyse supportée.

Substrat	Mode d'échange	$\chi_{\text{Alcool}}$ (%)	$Y_{\text{Aldéhyde}}$ (%)	$Y_{\text{Acide}}$ (%)
Alcool benzylique	Q <sub>3</sub>	19,2	18,6	0,6
Alcool benzylique	TPA	3,0	3,0	0,0
Alcool isoamylique	Q <sub>3</sub>	1,2	0,7	0,5

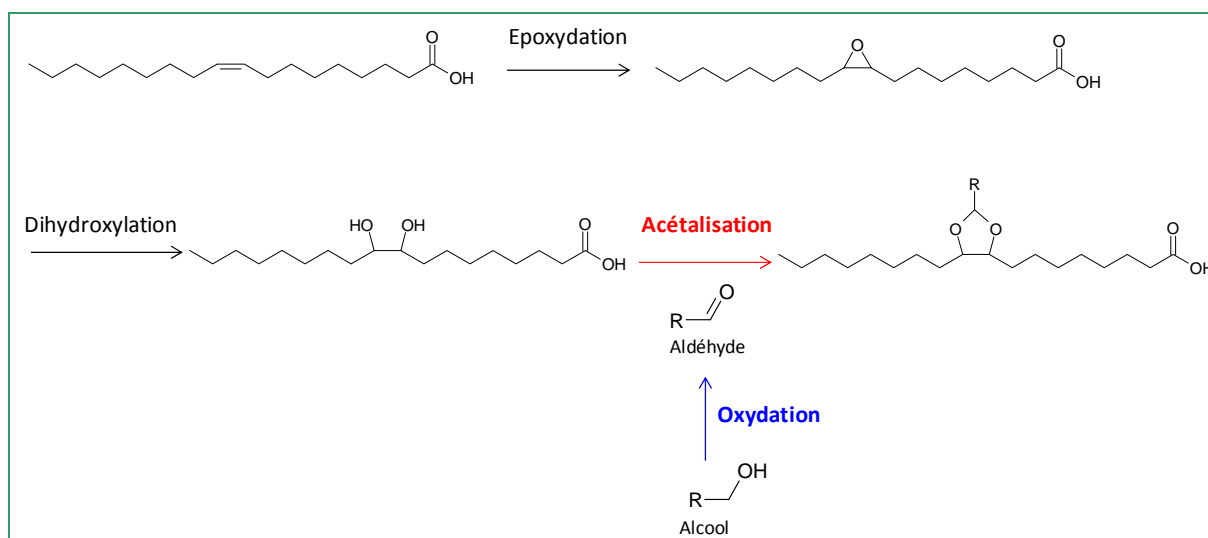
Conditions de réaction : Alcool (25 mL), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), 70 °C, 10 h, Lewatit K7367.

En l'absence d'acide oléique, l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et en acide benzoïque est observée en catalyse supportée, et selon le mode d'échange Q<sub>3</sub>. En

revanche, l'oxydation de l'alcool isoamylique ne se produit pas, ce qui peut s'expliquer par la faible solubilité de cet alcool dans l'eau (milieu biphasique observé).

Il apparaît donc que l'oxydation de certains alcools en aldéhydes soit effective en catalyse hétérogène en présence du système oxydant formé à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2/\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  supporté sur la résine.

Ces observations nous permettent donc de proposer le mécanisme suivant (Figure 3-9) pour cette nouvelle réaction d'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique.



**Figure 3-9** : Mécanisme proposé pour l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique à partir d'alcool.

En conclusion, il est donc envisageable d'étendre cette nouvelle réaction à des solvants/réactifs tels que des alcools primaires. Ceci donne, alors accès à un large panel d'acétals, et ce, grâce à un processus « one-pot » à partir de l'acide oléique.

De plus, le système développé est particulièrement intéressant puisqu'il repose sur un mécanisme incluant une double oxydation : l'alcène et l'alcool sont oxydés simultanément.

### III.2. A partir d'acide linoléique comme substrat

Afin d'étendre plus encore l'intérêt de cette réaction, celle-ci a été testée sur un nouveau substrat, l'acide linoléique (AL). Cet acide présente deux doubles liaisons, qui peuvent en théorie former un bis cétal. Pour le vérifier, nous avons transposé le protocole optimisé précédemment pour l'acide oléique à l'acide linoléique. Nous avons vu dans le chapitre II que les conditions de clivage de l'acide linoléique nécessitent de doubler les quantités d'eau oxygénée et de catalyseur pour cliver les deux doubles liaisons. Ainsi, nous



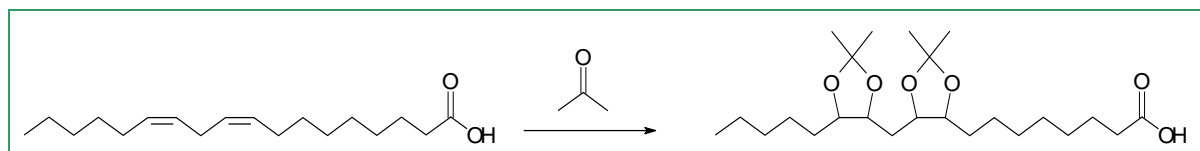
nous sommes basés sur ces éléments pour la double acétalisation de l'acide linoléique : les quantités d'eau oxygénée et de catalyseur ont donc été doublées.

**Tableau 3-15** : Formation d'acétals à partir de l'acide linoléique.

Substrat	$\chi_{AL}$ (%)	$\chi_{AO}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{ALD}$ (%)	$Y_{AC-simple}$ (%)	$Y_{AC-double}$ (%)
AL	99,6	91,4	3,7	3,0	47,1	2,7

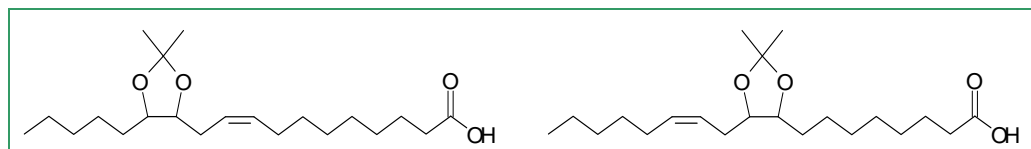
Conditions de réaction : AL (60%, 7,5 mmol), AO (26%, 3,2 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), acétone (36 mL), 70 °C, 10 h, mode Q<sub>3</sub>.

Le dicétal a alors été obtenu (Tableau 3-15) indiquant qu'il est possible d'obtenir l'oxydation des deux doubles liaisons, selon la Figure 3-10. Cependant, le dicétal correspondant est obtenu avec un rendement très faible de 2,7%.



**Figure 3-10** : Formation du double cétal de l'acide linoléique avec l'acétone en catalyse supportée.

Des analyses complémentaires en CPG-SM ont permis de déterminer la masse de deux co-produits. Celle-ci, correspond en fait à celle des mono-cétals formés sur une seule des deux doubles liaisons (Figure 3-11).



**Figure 3-11** : Détection en CPG-SM de composés formés à partir de l'acide linoléique avec l'acétone en catalyse supporté.

L'extension du procédé à l'acide linoléique nécessite probablement d'adapter les conditions opératoires. La généralisation de ce procédé à d'autres substrats mérite d'être étudiée compte tenu des potentialités révélées par la méthode de synthèse de cétals et acétals d'une part, et de l'intérêt appliqué de ces acides gras.

## Conclusion

Le fait de supporter les anions  $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$  et  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  sur des résines commerciales ne conduit pas à la scission oxydative de l'acide oléique par l'eau oxygénée, et ce, malgré la présence de solvant.

En revanche, un tel système catalytique permet d'obtenir **en une seule étape** un cétal ou acétal sur la chaîne hydrocarbonée de l'acide oléique dans un milieu triphasique liquide/liquide/solide. Cette réaction « one-pot » est particulièrement intéressante puisque les acétals sont des fonctions stables vis-à-vis des nucléophiles et protègent les fonctions diol. Ces dérivés d'acide gras peuvent ensuite être utilisés afin de fonctionnaliser d'autres molécules et d'obtenir ainsi des composés à haute valeur ajoutée.

A notre connaissance, l'acétalisation « one-pot » n'a jamais été décrite à partir de d'acides gras insaturés tels que l'acide oléique. Or, ces conditions en catalyse supportée sont avantageuses, notamment dans la perspective de développer un procédé propre et efficace, car elles permettent de s'affranchir au moins d'une étape de synthèse : la synthèse de l'intermédiaire diol. Le solvant servant également de réactif est un autre facteur favorable à l'économie d'atomes.

En présence d'acétone, l'étude menée a permis de déterminer des conditions favorables pour obtenir le cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec un bon rendement, supérieur à 60%, associé à un taux de conversion en acide oléique supérieur à 86%. Elles mettent en œuvre l'acide oléique (15 mmol) en présence d'eau oxygénée (110 mmol) et de l'anion  $\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$  supporté sur la résine Lewatit K7367 avec l'acétone (25 mL) à 70 °C pendant 16 heures.

Une étude complémentaire a montré que le procédé en catalyse homogène par transfert de phase était beaucoup moins performant pour réaliser l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique ; la catalyse supportée apporte, en effet, une sélectivité supplémentaire envers l'acétalisation.

De plus, la réaction d'acétalisation de l'acide oléique peut être réalisée avec des alcools, offrant ainsi l'opportunité d'accéder à un large panel d'acétals. Dans ce cas, le système catalytique oxydant sert d'une part, à oxyder l'acide oléique en époxyde et diol, et d'autre part, à oxyder les alcools en aldéhydes.

Enfin, la généralisation de ce procédé en catalyse hétérogène, à d'autres substrats comportant une chaîne hydrocarbonée insaturée semble possible et doit faire l'objet d'une étude plus poussée.

Dans le contexte actuel, la voie de synthèse mise au point, se révèle avantageuse pour valoriser les acides gras pour des applications à haute valeur ajoutée.



A dense field of bright yellow sunflowers with dark brown centers, set against a light green background. The flowers are in various stages of bloom and are arranged in a somewhat regular pattern across the field.

## **Chapitre IV**

### **Partie expérimentale**



## Chapitre IV : Partie expérimentale

### I. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés au cours de toutes les expériences sont répertoriés dans le [Tableau 4-1](#).

L'eau milli-Q (Ultra pure avec une résistivité de  $18 \text{ mohm.cm}^{-1}$ ) utilisée est obtenue à l'aide d'un appareil de purification de l'eau de type Purelab Flex.

Tableau 4-1 : Réactifs utilisés lors des expériences.

Type	Réactif (pureté)	Fournisseur
<b>Huile</b>	Huile de tournesol hautement oléique (83-88%)	Itegr
<b>Enzyme</b>	Lipase <i>Candida cylindracea</i>	Lyven
<b>Oxydant</b>	Peroxyde d'hydrogène (30%)	Sigma-Aldrich
<b>Agent de transfert de phase</b>	Aliquat <sup>®</sup> 336	Sigma-Aldrich
	Chlorure d'hexadécylpyridinium monohydraté	Sigma-Aldrich
	Chlorure de tétrabutylammonium (≥ 97%)	Sigma-Aldrich
	Bromure de tétrabutylammonium (99%)	Sigma-Aldrich
	Chlorure de tétraoctylammonium	Sigma-Aldrich
<b>Acide gras</b>	Acide linoléique (62%)	Sigma-Aldrich
	Acide ricinoléique (44%)	VWR
	Acide azélaïque (>97%)	Sigma-Aldrich
	Acide pélargonique (>98%)	Sigma-Aldrich
	Acide oléique (99%)	Sigma-Aldrich
<b>Acides</b>	Acide formique (97-98%)	Sigma-Aldrich
	Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich
	Acide sulfurique (4 N)	VWR
	Acide tungstophosphorique	Sigma-Aldrich
<b>Bases</b>	Thiosulfate de sodium (0,1 N)	Fluka
	Carbonate de sodium	Acros
<b>Solvant</b>	Méthyl <i>tert</i> -butyl éther	Sigma-Aldrich
	Acétone	Sigma-Aldrich
	Acétate d'éthyle	Sigma-Aldrich
	Cyclohexane	Sigma-Aldrich
	Ethanol	Sigma-Aldrich
	Propanol	Sigma-Aldrich
	Alcool benzylique	Sigma-Aldrich
	Acétonitrile	Sigma-Aldrich
	Diméthylformamide	Acros
	Chloroforme deutéré	Sigma-Aldrich
	Diméthylsulfoxyde deutéré	Sigma-Aldrich
<b>Agent de dosage</b>	Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté	VWR
	Iodure de potassium	Sigma-Aldrich
<b>Agent séchant</b>	Sulfate de sodium	Sigma-Aldrich
<b>Agent méthylant</b>	Triméthylsulphonium hydroxyde	Macherey-Nagel
<b>Agent silylant</b>	<i>N</i> -méthyl- <i>N</i> -triméthylsilyl-héptafluorobutyramide	Macherey-Nagel
	Méthylimidazole	Sigma-Aldrich
<b>Résines</b>	Lewatit K7367 (Cl <sup>-</sup> )	Lanxess
	Amberlite IRA 900 (Cl <sup>-</sup> )	Sigma-Aldrich
	Résine Merrifield	Acros
<b>Espaceur</b>	8-Chloro-1-octanol	Sigma-Aldrich
	2-Méthylimidazole	Acros



## II. Les méthodes d'analyse

### II.1. Chromatographie en phase gazeuse

D'après les données bibliographiques, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) est la méthode la plus adaptée au suivi de la réaction <sup>[165]</sup>. Nous avons donc retenu cette méthode pour les analyses qualitatives et quantitatives des constituants du milieu réactionnel.

Les échantillons obtenus sont analysés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un chromatographe Varian 3900 (Figure 4-1) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et équipé d'une colonne capillaire (CP for FAME fused silica WCOT, L 50 m, Ø 0,25 mm, granulométrie 0,25 µm). La phase mobile est de l'hélium (Air Liquide, France) à un débit en tête de colonne capillaire de 1,2 mL par minute. La température du four est maintenue à 100 °C pendant 5 minutes puis est portée progressivement jusqu'à 180 °C à une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup> pendant 10 min, et finalement portée à 250 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> pendant 5 minutes. Le temps d'analyse total est de 43 minutes. Les températures du détecteur et de l'injecteur sont fixées à 250 °C.



Figure 4-1 : Photo de l'appareil Varian de chromatographie en phase gazeuse.

- Préparation des échantillons d'acides gras

Les acides carboxyliques sont trop polaires pour être analysés en chromatographie gazeuse. Lors des analyses, les acides sont donc convertis sous forme d'esters méthyliques correspondants. Le triméthylsulphonium hydroxyde (TMSH) est utilisé comme agent de méthylation <sup>[214]</sup>.

A partir du milieu réactionnel, il faut préparer des échantillons à des concentrations de 1 à 10 mg.mL<sup>-1</sup> en acides gras et de 2 mg.mL<sup>-1</sup> en étalon interne dans le méthyl *tert*-butyl

éther (MTBE). Dans un insert, on introduit ensuite 50  $\mu\text{L}$  de la solution préparée précédemment avec 50  $\mu\text{L}$  de TMSH. La solution est agitée avant injection.

- Etalonnage interne

L'analyse quantitative des produits de réaction se fait par la méthode de l'étalonnage interne. L'étalon interne (E.I.) doit être absent de notre milieu réactionnel et le pic doit être bien séparé des autres pics du mélange. L'acide pentadécanoïque (C15:0) vérifie ces conditions et a donc été choisi comme étalon interne. Grâce à des solutions étalons, les facteurs de réponse ( $K_{\text{comp/E.I.}}$ ) de l'acide pélargonique, l'acide azélaïque, l'acide oléique, du nonanal, de l'époxyde, du diol et du céral sont déterminés. Pour tous les autres acides gras saturés, nous avons supposé qu'ils ont des comportements proches de l'acide oléique et nous leur avons attribué le même coefficient de réponse que ce dernier.

- Temps de rétention

Afin d'identifier les composés présents dans notre milieu réactionnel, les temps de rétention des principaux constituants ont été établis grâce à des échantillons standards et sont référencés dans le [Tableau 4-2](#) :

**Tableau 4-2** : Temps de rétention des composés étudiés.

<b>Produits</b>	<b>Temps de rétention (min)</b>
Acide hexanoïque	4,71
Acide octanoïque	6,84
Nonanal	8,32
Acide pélargonique	8,45
TMSH	9,36
Acide pentadécanoïque	18,78
Acide octanedioïque	19,50
Acide palmitique	20,25
Acide azélaïque	21,10
Acide 9-oxononanoïque	21,40
Acide stéarique	23,18
Acide oléique	23,86
Acide linoléique	25,27
Céral de l'acide 9,10-hydroxyoctadécanoïque	32,88
Acide 9,10-époxyoctadécanoïque	35,94
Acide 9,10-hydroxyoctadécanoïque	37,94
Acide 3-hydroxynonanoïque	40,37

- Méthodes de calcul

Pour chaque échantillon, la quantité massique des composés attendus est déterminée comme suit <sup>[215]</sup> :

**Equation 4-1 :**

$$m_{Comp} = \left( \frac{A_{comp} \times m_{E.I.}}{A_{E.I.}} \right) \times K_{Comp/E.I.}$$

$m_{Comp}$  : Masse du composé i (mg)

$m_{E.I.}$  : Masse de l'étalon interne (mg)

$A_{Comp}$  : Aire du composé (u.a.)

$A_{E.I.}$  : Aire de l'étalon interne (u.a.)

$K_{comp/E.I.}$  : Coefficient de réponse du composé par rapport à l'étalon interne

Ainsi, la méthode analytique permet de calculer le taux de conversion de l'acide oléique ( $\chi_{AO}$ ), les rendements en acides azélaïque ( $Y_{AA}$ ), pélargonique ( $Y_{AP}$ ), aldéhydes (nonanal et acide 9-oxononanoïque,  $Y_{ALD}$ ), époxyde (acide 9,10-époxyoctadécanoïque,  $Y_{EP}$ ), diol (acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque,  $Y_{DI}$ ) et en acétal (cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque,  $Y_{AC}$ ).

Afin de mieux caractériser les produits obtenus, des analyses complémentaires sont effectuées par : CCM, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, IR, SM.

## II.2. Chromatographie en couche mince

La chromatographie en couche mince (CCM) est une méthode d'analyse utilisée pour séparer les produits à titre qualitatif et non quantitativement. Les analyses ont été effectuées sur des plaques Merck en aluminium recouvertes de gel de silice 60 F<sub>254</sub> (épaisseur 0,2 mm).

- Le révélateur

Les acides gras étudiés ne sont pas détectables à l'UV. L'acide molybdate d'ammonium cérique (CAM) est donc utilisé comme révélateur. Une coloration bleue est obtenue après chauffage d'une plaque préalablement trempée dans la solution de CAM.

Le révélateur (CAM) est préparé en introduisant 25,0 g de molybdate d'ammonium [MoO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et 10,0 g de cérium sulfate Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans 500 mL d'eau. Une solution jaune opaque est obtenue. On ajoute goutte à goutte 25,0 g d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%).

- L'éluant

La séparation des composés est obtenue par élution des plaques dans un mélange de solvant cyclohexane/acétate d'éthyle (65/35 %vol).

### II.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges sont obtenus à partir de composés liquides ou solides avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-TF (Infrarouge à transformée de Fourier) 65 spectrometer. Les nombres d'ondes ( $\nu$ ) sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . La gamme spectrale du nombre d'onde est comprise entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

- Préparation des pastilles

En spectroscopie infrarouge, les composés liquides et les composés solides peuvent être échantillonnés de deux manières différentes. Les échantillons liquides sont placés entre deux disques transparents d'un sel très pur, le bromure de potassium (KBr). Les échantillons solides sont broyés finement en présence du bromure de potassium. Ce mélange poudreux est comprimé dans une presse afin de préparer une pastille translucide.

### II.4. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont réalisés avec un appareil Bruker Fourier 300. Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont effectuées respectivement à 300 MHz et à 75 MHz. Les solvants utilisés sont le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) pour les monoacides gras et le diméthylsulfoxyde deutéré ( $\text{DMSO-d}_6$ ) pour les diacides et le diol. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en partie par million (ppm) référencés au chloroforme résiduel ( $^1\text{H}$  : 7,26 ppm et  $^{13}\text{C}$  : 77,0 ppm) ou au DMSO résiduel ( $^1\text{H}$  : 2,50 ppm et  $^{13}\text{C}$  : 39,4 ppm). La multiplicité des signaux est notée par s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint. (quintuplet), et m (multiplet) et les constantes de couplage  $J$  sont exprimés en Hertz (Hz).

### II.5. Spectrométrie de masse

Les analyses de spectrométrie de masse (SM) à basse résolution sont réalisées sur un spectromètre de masse DSQ Thermo Fisher Scientific, équipé d'une source ionisation chimique (DCI  $\text{NH}_3$ ). Les analyses sont effectuées jusqu'à la masse 1000 à basse résolution.

## II.6. Analyse élémentaire et ICP-OES

Les analyses élémentaires des échantillons, exclusivement des résines, ont été réalisées par le service central d'analyses-CNRS à Solaize. Les pourcentages massiques des éléments organiques (C, H, N) sont déterminés par un analyseur élémentaire : combustion de 1050 °C dans un mélange de gaz d'hélium et d'oxygène. Les microanalyseurs employés sont conçus et réalisés par ce service. Les pourcentages massiques des éléments inorganiques (W, P) sont déterminés par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma à couplage inductif (ICP-OES) sur l'appareil ICAP 6300 de ThermoFischer Scientific.

Le rapport atomique W/P expérimental est exprimé par l'Equation 2-9 :

$$(W / P)_{\text{exp}} = \frac{\%W / M_w}{\%P / M_p}$$

%P et %W le pourcentage massique de phosphore de tungstène dans la résine greffée

$M_p$  et  $M_w$  la masse molaire de l'atome de phosphore et de tungstène ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

De plus, la capacité de la résine est déterminée par l'Equation 2-10 :

$$\text{Capacité}(\text{meq.g}^{-1}) = \left[ \frac{\%P \times 0,01}{M_p} \right]$$

%P le pourcentage massique de phosphore dans la résine greffée

$M_p$  la masse molaire de l'atome de phosphore ( $\text{g.mmol}^{-1}$ )

Tous les résultats des dosages C, H, N, P et W des résines sont présentés en annexe (annexe B).

### III. Les modes opératoires des réactions mises en œuvre

#### III.1. Hydrolyse de l'huile de tournesol

L'acide oléique utilisé dans nos expériences a été obtenu par hydrolyse enzymatique d'une huile de tournesol hautement oléique fournie par l'ITERG. Cette huile est obtenue à partir des graines de tournesol de plantes cultivées par ARTERRIS dans la région Midi-Pyrénées.

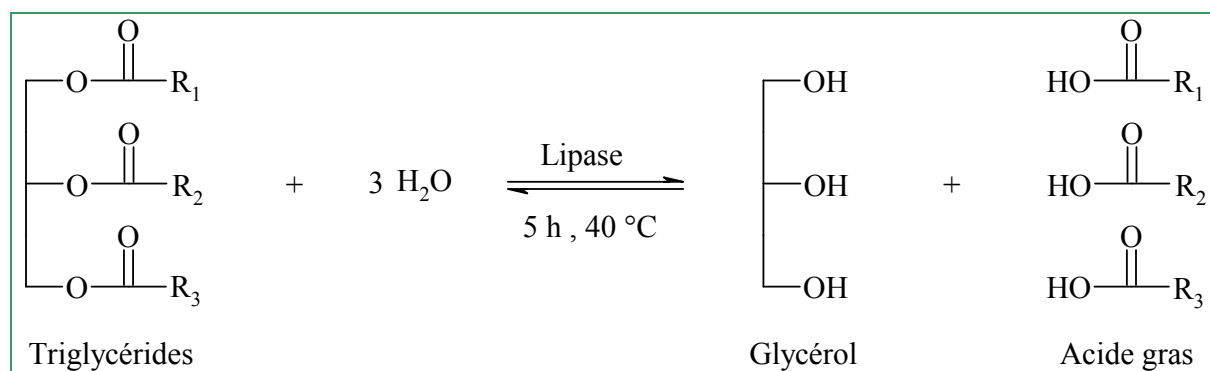


Figure 4-2 : Hydrolyse des triglycérides de l'huile de tournesol.

- Protocole de l'hydrolyse de l'huile de tournesol

Dans un réacteur batch de 100 L, on introduit 22,5 kg d'huile de tournesol hautement oléique (ITERG) et 20,1 kg d'eau distillée, que l'on chauffe à 40 °C. Une fois la température atteinte, une solution de 200,0 g de poudre de lipase (*Candida cylindracea*) fournie par la société Lyven (Colombelles, France), solubilisées dans 2,5 kg d'eau distillée, est ajoutée <sup>[159]</sup>. La réaction se fait sous agitation à l'aide d'un broyeur à 3000 tr.min<sup>-1</sup> et à 40 °C ± 2 °C pendant 4 heures. Des prélèvements sont effectués régulièrement (10 – 20 min) pour un suivi cinétique.

- Préparation des échantillons d'analyses

Le prélèvement est instantanément congelé par de l'azote liquide et ensuite conservé à -24 °C pour des analyses ultérieures. Une fois décongelé, 1 mL de l'échantillon est prélevé et est dilué dans 5 mL de cyclohexane. Le tube est centrifugé à 5000 tr.min<sup>-1</sup>, à 6 °C pendant 10 minutes. La phase aqueuse contenant la lipase décante au fond du tube et 0,1 mL de la phase organique supérieure est prélevé et est dilué dans 9 mL de cyclohexane (soit environ 1 mg.mL<sup>-1</sup> d'huile). Dans un insert, 160 µL de la solution sont introduits avec 40 µL de mélange silylant de méthylimidazole/MSHFBA (50 µL/1 mL). La solution est agitée avant injection.

- Méthode d'analyse

Afin de détecter les triglycérides résiduels, les échantillons issus de l'hydrolyse sont analysés en CPG au moyen d'un chromatographe Perkin, couplé à un détecteur d'ionisation de flamme (FID) et équipé d'une colonne capillaire de silice (CP-Sil 8 CB lowbleed/MS, 5% phényl + 95% diméthylpolysiloxane, L 15 m, Ø 0,32 mm, granulométrie 0,25 µm). La phase mobile est de l'hélium (Air Liquide, France) à une pression de 1034 hPa (15 psi) en tête de colonne capillaire. La température du four est maintenue à 55 °C pendant 30 secondes puis est portée progressivement jusqu'à 80 °C à une vitesse de 45 °C.min<sup>-1</sup>, et finalement portée à 360 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> et est maintenue pendant 16 minutes. Le temps d'analyses total est de 45 minutes. La température du détecteur est maintenue à 55 °C pendant 30 secondes puis est portée à 340 °C à une vitesse de 200 °C.min<sup>-1</sup> (maintenue pendant 43 minutes). La température du détecteur est fixée à 360 °C.

**Tableau 4-3** : Temps de rétention des produits analysés.

Produits	T.R. (min)
Acide palmitique	11,46
Acide oléique	13,17
Monoglycéride (C18:1)	17,60
Diglycéride (C16)	25,40
Diglycéride (C18:1)	26,50
Triglycéride T52	34,20
Triglycéride T54	36,44

- Analyses de l'acide oléique obtenu

La composition de l'acide oléique produit à partir de l'huile de tournesol a été analysée par CPG. Au cours de ces travaux de recherche, deux lots d'acide oléique ont été utilisés. Le lot 1 a été utilisé pour les expériences de scission oxydative en catalyse par transfert de phase du [chapitre II](#) ainsi que pour les essais préliminaires ([Tableau 4-4](#)).

**Tableau 4-4** : Composition de l'acide oléique utilisé (Lot 1).

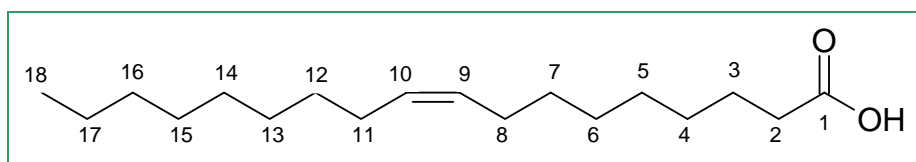
Acide gras	Structure	Composition (%massique)
Acide oléique	C18 : 1	87,6%
Acide linoléique 2n6c	C18 : 2	4,7%
Acide palmitique	C16 : 0	3,5%
Acide stéarique	C18 : 0	3,1%
Acide caprique	C10 : 0	0,2%
Autres acides...	--	1,1%

Le lot 2 a été utilisé pour les expériences de scission oxydative et d'acétalisation en catalyse supportée du [chapitre II](#) et du [chapitre III](#) (Tableau 4-5).

**Tableau 4-5 :** Composition de l'acide oléique utilisé (Lot 2).

Acide gras	Structure	Composition (%massique)
Acide oléique	C18 : 1	84,0%
Acide linoléique 2n6c	C18 : 2	4,3%
Acide palmitique	C16 : 0	3,2%
Acide stéarique	C18 : 0	2,1%
Autres acides...	--	6,4%

### Acide oléique :



**Figure 4-3 :** Acide oléique.

**CCM :**  $R_f = 0,90$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG :** T.R. = 23,86 min.

**SM :**  $M-H^+ = 281$ .

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 5,34 (m, 2H,  $H_9$  et  $H_{10}$ ) ; 2,35 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $H_2$ ) ; 1,95-2,05 (m, 4H,  $H_8$  et  $H_{11}$ ) ; 1,69-1,57 (m, 2H,  $H_3$ ) ; 1,37-1,23 (m, 20H) ; 0,88 (t,  $J = 5,7$  Hz, 3H,  $H_{18}$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 180,1 ( $C_1$ ) ; 130,0 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 129,7 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 34,1 ( $C_2$ ) ; 31,9 ( $C_3$ ) ; 29,8 ; 29,7 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 29,1 ; 29,0 ; 27,1 ; 27,1 ; 24,7 ( $C_{16}$ ), 22,7 ( $C_{17}$ ) ; 14,1 ( $C_{18}$ ).

**IR :** 1246  $cm^{-1}$  (CH=), 1465  $cm^{-1}$  (CH<sub>2</sub>), 1712  $cm^{-1}$ , (C=O), 2854  $cm^{-1}$  (CH<sub>2</sub>), 2925  $cm^{-1}$  (CH<sub>2</sub>), 2958  $cm^{-1}$  (CH<sub>3</sub>), 3005  $cm^{-1}$  (CH=).



## III.2. Synthèse des catalyseurs

### III.2.1. Synthèse de $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

L'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (4,5 g, 26,9 mmol) est ajouté à une solution de trioxyde de molybdène (4,5 g, 31,5 mmol) dans 75 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% à 60 °C [216]. Après 8 heures de réaction, le milieu est refroidi. Le précipité orange formé pendant la réaction est filtré.

### III.2.2. Synthèse de l'oxyde de tantale supporté

Le support (6,0 g de pastilles d'alumine sèches) est imprégné avec 3,0 g d'éthoxyde de tantale dissous dans l'éthanol (2 mL) dans un bécher sous agitation magnétique pendant 3 heures [165]. Les pastilles d'alumine sont séchées sur une plaque chauffante. Le matériau séché est calciné à 450 °C pendant 3 heures dans un four à calcination. Pour atteindre la température de calcination, la température de la chambre augmente à une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

### III.2.3. Synthèse des peroxy-complexes de tungstène $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

L'acide tungstophosphorique est prétraité avec de l'eau oxygénée pour former les peroxy-complexes de tungstène. Deux méthodes sont employées :

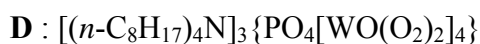
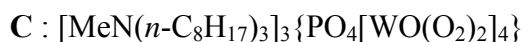
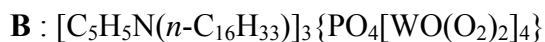
- **Méthode a** : Préparation du catalyseur *ex-situ*

Les complexes catalytiques sont synthétisés avant la réaction selon un protocole connu [62]. Une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (34 mL, 325,0 mmol) est ajoutée à une solution d' $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (4,0 g, 1,2 mmol) dans l'eau (5 mL). Le milieu est agité à température ambiante pendant une demi-heure. Le sel en solution, soit le chlorure d'hexadécylpyridinium  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})^+, \text{Cl}^-$  (1,36 g, 3,6 mmol), soit le chlorure de tétrabutylammonium  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+, \text{Cl}^-$  (1,06 g, 3,6 mmol) dans l'eau (2 mL), est ajouté progressivement. Le solide blanc formé est filtré, lavé avec une faible quantité d'eau puis séché sous vide. Le même protocole de préparation du catalyseur est appliqué pour la **méthode a\*** décrite dans le **chapitre II**.

- **Méthode b** : Préparation du catalyseur *in-situ*

Un protocole *in-situ* a été développé pour notre étude. A de l'acide oléique (65,0 mmol) est ajoutée une solution de sel d'ammonium quaternaire (3,6 mmol) dans l'eau (2 mL) dans le tricol. A l'émulsion ainsi obtenue, est ajoutée goutte à goutte une solution

prétraitée (30 minutes à T.A.) d'une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (34 mL, 325,0 mmol) et d' $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TPA, 4,0 g, 1,2 mmol) dans l'eau (5 mL). Les peroxy-complexes catalytiques de tungstène suivants **A**, **B**, **C** et **D** sont formés *in-situ* :



### III.2.4. Synthèse des peroxy-complexes de tungstène supportés sur résine

Avant utilisation, la résine commerciale est séchée à l'étuve à 60 °C. Les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  sont ensuite échangés par les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  par mise en contact de la résine avec une solution de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  (1 N, 5 V) sous agitation magnétique lente pendant 3 heures. La résine est filtrée et lavée à l'eau milli-Q (5 V), puis est mise en contact avec 5 V d'eau milli-Q sous agitation magnétique pendant une demi-heure. Un tel lavage est réalisé deux fois. La résine est ensuite séchée à l'étuve à 60 °C avant l'immobilisation du catalyseur. Deux méthodes d'immobilisation du catalyseur ont été testées :

- **Mode Q<sub>3</sub>** : Echanges d'ions à partir d'une solution de  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

Le complexe catalytique  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  est synthétisé avant l'immobilisation selon un protocole connu (**méthode a**) <sup>[62]</sup>. Par la suite, 6,0 g de solide  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  sont dissous dans 32 mL d'acétone et 10,5 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Une fois le milieu homogène, la résine sèche (3,5 g) est ajoutée à la solution <sup>[192]</sup>.

- **Mode TPA** : Echange d'ions à partir de l'acide tungstophosphorique

Des solutions aqueuses d'acide tungstophosphorique sont préparées à différentes concentrations (0,05 N, 0,1 N ou 0,02 N). La résine sèche (3,5 g) est ensuite ajoutée à 17,5 mL de ces solutions.

L'échange ionique est réalisé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 16 heures. La résine est ensuite filtrée, lavée avec de l'eau milli-Q, eau milli-Q/acétone (50/50 %vol) et acétone. Enfin, la résine est séchée à l'air pendant toute la nuit.

### III.2.5. Préparation des résines amphiphiles

Les résines amphiphiles sont synthétisées à partir d'un protocole connu <sup>[191]</sup> en deux étapes : la synthèse de l'espaceur et la fixation de l'espaceur sur la résine.

#### III.2.5.1. Synthèse de l'espaceur

La première étape consiste à synthétiser l'espaceur de la résine modifiée par une réaction de *N*-alkylation d'Hofmann selon la Figure 4-4 :

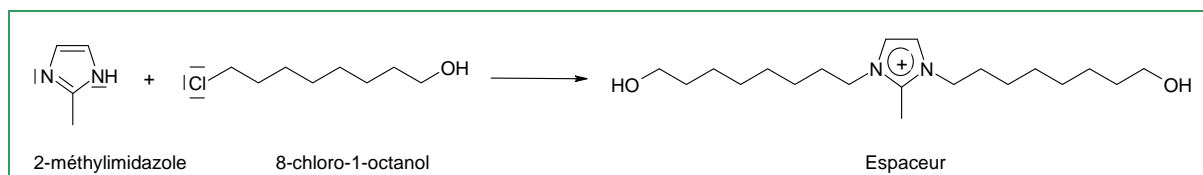


Figure 4-4 : Synthèse de l'espaceur.

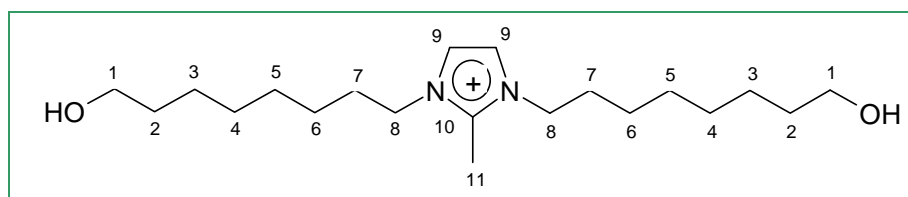
Plusieurs synthèses de l'espaceur ont été réalisées :

- Synthèse avec un équivalent d'alcool

Dans un tricol (250 mL), sont introduits 56,0 g de 8-chloro-1-octanol (340,0 mmol), 28 g de 2-méthylimidazole (340,0 mmol) et 9,2 g de carbonate de sodium (87,0 mmol) dans 140 mL de DMF. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte à 106 °C pendant 15 heures. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le solide blanc est filtré et lavé avec du dichlorométhane, de l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre puis de l'acétone. Le solide blanc est séché sous vide à 80 °C pendant 12 heures. Le composé 1,3-(8-hydroxyoctyl)-2-méthylimidazole est obtenu avec un rendement de 1,5%.

- Synthèse avec deux équivalents d'alcool

Dans un tricol (250 mL), sont introduits 19,0 g de 8-chloro-1-octanol (116,0 mmol), 4,8 g de 2-méthylimidazole (58,0 mmol) et 1,6 g de carbonate de sodium (15,0 mmol) dans 24 mL de DMF. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte à 106 °C pendant 15 heures. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le solide blanc est filtré et lavé avec du dichlorométhane, de l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre puis de l'acétone. Le solide est séché sous vide à 80 °C pendant 12 heures. Le composé 1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole est obtenu avec un rendement de 2,3%.

**1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole****Figure 4-5 :** Espaceur.

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO,  $\delta$  en ppm) :** 7,72 (s, 2H, H<sub>9</sub>) ; 4,46 (m, 4H, H<sub>8</sub>) ; 4,10 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H, H<sub>1</sub>) ; 2,61 (s, 3H, H<sub>11</sub>) ; 1,70 (m, 4H, H<sub>7</sub>) ; 1,38 (m, 4H, H<sub>2</sub>) ; 1,24 (m, 16H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO,  $\delta$  en ppm) :** 143,5 (C<sub>10</sub>) ; 121,3 (C<sub>9</sub>) ; 60,6 (C<sub>1</sub>) ; 47,5 (C<sub>8</sub>) ; 32,4 (C<sub>2</sub>) ; 28,9 (C<sub>7</sub>) ; 28,7 ; 28,5 ; 25,5 ; 25,4 ; 9,2 (C<sub>11</sub>).

**III.2.5.2. Fixation de l'espaceur sur la résine Merrifield**

La fixation du composé 1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole (0,111 g ou 0,462 g) sur la résine Merrifield est ensuite réalisée selon le protocole suivant. Dans un tricol (250 mL), 2,9 g de résine Merrifield avec le solide espaceur préalablement synthétisé et 19 mL de DMF sont introduits. Le mélange est agité sous atmosphère inerte à 106 °C pendant 24 heures. La résine est ensuite filtrée, lavée avec du dichlorométhane, de l'éthanol et de l'acétone puis séchée à l'air.

**Résine Merrifield commerciale**

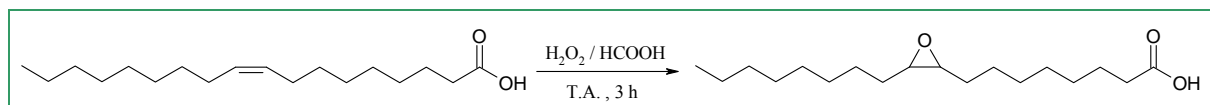
**IR :** 676  $\text{cm}^{-1}$  (C-H<sub>arom.</sub>), 698  $\text{cm}^{-1}$  (C-H<sub>arom.</sub>), 759  $\text{cm}^{-1}$  (C-H<sub>arom.</sub>), 822  $\text{cm}^{-1}$  (C-H<sub>arom.</sub>), 908  $\text{cm}^{-1}$ , 1018  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 1264  $\text{cm}^{-1}$ , 1420  $\text{cm}^{-1}$ , 1451  $\text{cm}^{-1}$  (C=C<sub>arom.</sub>), 1492  $\text{cm}^{-1}$  (C=C<sub>arom.</sub>), 1510  $\text{cm}^{-1}$  (C=C<sub>arom.</sub>), 1602  $\text{cm}^{-1}$  (C=C<sub>arom.</sub>), 2854  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>), 2920  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>), 3024  $\text{cm}^{-1}$  (CH=).

**Résine Merrifield avec l'espaceur**

**IR :** 1070  $\text{cm}^{-1}$  (C-O), 1154  $\text{cm}^{-1}$  (C-N), 1677  $\text{cm}^{-1}$  (C=N), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=N). De plus, tous les pics de la résine Merrifield commerciale, décrits précédemment, sont également présents.

### III.3. Synthèse des intermédiaires chimiques

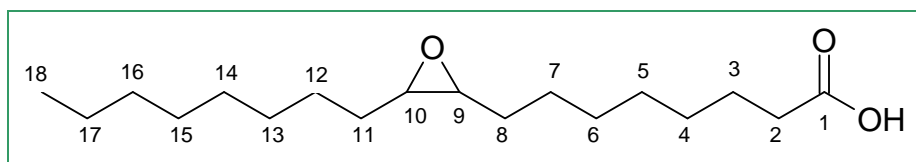
#### III.3.1. Synthèse de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque



**Figure 4-6 :** Synthèse de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque avec l'acide performique à partir de l'acide oléique.

L'acide 9,10-époxyoctadécanoïque, est synthétisé à partir de l'acide oléique et de l'acide performique fraîchement préparé selon un protocole décrit dans la littérature <sup>[217]</sup>. Dans un tricol de 250 mL, muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique et placé dans un bain de glace, sont introduits 23,0 g d'acide oléique (71,0 mmol, 0,876 %massique). Puis, 23 mL d'acide formique (88%) sont ajoutés goutte à goutte. Lorsque la température du milieu réactionnel est inférieure à 4 °C, 20 mL d'eau oxygénée (30%) sont additionnés. Le milieu réactionnel est agité à 400 tr.min<sup>-1</sup> à température ambiante pendant 3 heures. Le solide formé lors de la réaction est filtré sur verre fritté, lavé avec 3 x 25 mL d'eau froide et séché sous-vide à température ambiante. L'acide 9,10-époxyoctadécanoïque est obtenu sous forme d'un solide blanc poudreux isolé avec un rendement de 72% (pureté de 65%, 51,0 mmol).

#### Acide 9,10-époxyoctadécanoïque :



**Figure 4-7 :** Acide 9,10-époxyoctadécanoïque.

**CCM :**  $R_f = 0,80$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG :** T.R. = 35,94 min.

**SM :**  $M-H^+ = 297$ .

$M+H^+ = 299$ ,  $M+NH_4^+ = 316$ .

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm) :** 3,00-2,80 (m, 2H, H<sub>9</sub> et H<sub>10</sub>) ; 2,32-2,28 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H, H<sub>2</sub>) ; 1,63-1,57 (m, 2H, H<sub>3</sub>) ; 1,40-1,26 (m, 24H) ; 0,83 (t,  $J = 6,1$  Hz, 3H, H<sub>18</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm) :** 179,2 (C<sub>1</sub>) ; 57,4 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>) ; 57,3 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>) ; 33,9 (C<sub>2</sub>) ; 31,8 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,1 ; 28,9 ; 27,8 ; 27,7 ; 26,6 ; 26,5 ; 24,6 ; 22,6 (C<sub>17</sub>), 14,1 (C<sub>18</sub>).

**IR :** 846 cm<sup>-1</sup> (C<sub>9</sub>-O-C<sub>10</sub>), 917 cm<sup>-1</sup> (C<sub>9</sub>-O-C<sub>10</sub>), 1705 cm<sup>-1</sup> (C<sub>1</sub>=O).

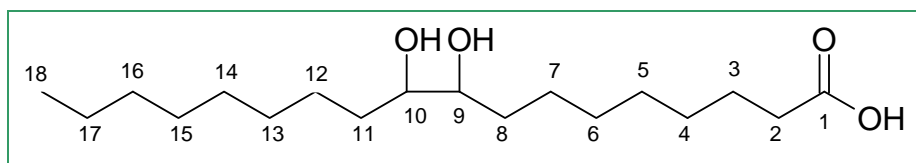
### III.3.2. Synthèse de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque



**Figure 4-8 :** Synthèse de l'acide 9,10-hydroxyoctadécanoïque avec le permanganate à partir de l'acide oléique.

L'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque est préparé à partir de l'acide oléique selon le protocole suivant <sup>[206]</sup>. Une solution d'hydroxyde de potassium (KOH, 1,0 g, 17,8 mmol, 40 mL) est additionnée à l'acide oléique (0,876 %massique, 2,3 g, 7,0 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 50 °C et une solution d'hydroxyde de potassium (1,0 g, 17,8 mmol, 40 mL) est ajoutée ainsi que de la glace pilée (40 g). Le mélange est refroidi à 5 °C et du permanganate de potassium en poudre (KMnO<sub>4</sub>) est ajouté. Après 10 minutes à 5 °C, la réaction est arrêtée par ajout d'une solution saturée de thiosulfate de sodium jusqu'à l'apparition d'une coloration brune. Le mélange obtenu est décoloré par addition d'une solution d'hydrogénosulfate de sodium (50%) puis filtré. Le solide obtenu est recristallisé avec de l'éthanol à chaud. L'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque pur est obtenu sous forme d'un solide blanc poudreux isolé avec un rendement de 80%.

#### Acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque :



**Figure 4-9 :** Acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque.

**CCM :**  $R_f = 0,20$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG :** T.R. = 37,94 min.

**SM :**  $M-H^+ = 215$ .

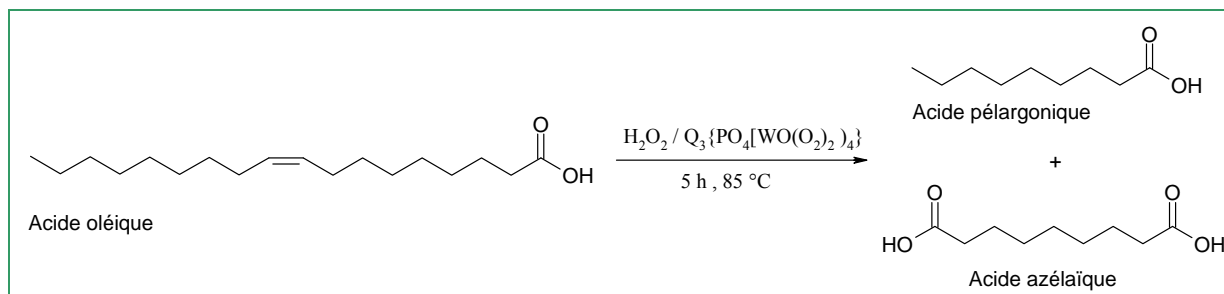
$MNH_4^+ = 334$ .

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO,  $\delta$  en ppm) :** 4,19 (s, 2H, -OH) ; 3,00-3,20 (m, 2H, H<sub>9</sub> et H<sub>10</sub>) ; 2,18 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H, H<sub>2</sub>) ; 1,65-1,10 (m, 26H) ; 0,88 (t,  $J = 6,2$  Hz, 3H, H<sub>18</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO,  $\delta$  en ppm) :** 174,4 (C<sub>1</sub>) ; 73,1 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>) ; 73,0 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>) ; 33,6 (C<sub>2</sub>) ; 32,2 (C<sub>8</sub> ou C<sub>11</sub>) ; 32,1 (C<sub>8</sub> ou C<sub>11</sub>) ; 31,2 (C<sub>3</sub>) ; 29,2 ; 29,1 ; 28,9 ; 28,7 ; 28,6 ; 28,5 ; 25,6 ; 25,5 ; 24,4 ; 22,0 (C<sub>17</sub>) ; 13,9 (C<sub>18</sub>).

### III.4. Procédé de scission oxydative en catalyse par transfert de phase homogène

#### III.4.1. Clivage oxydative de l'acide oléique

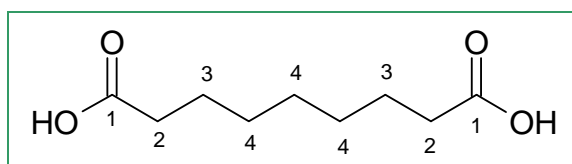


**Figure 4-10** : Clivage oxydatif de l'acide oléique avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

Un tricol de 250 mL est chargé avec 65,0 mmol (0,876 %massique, 21,0 g) d'acide oléique et 1,2 mmol de catalyseur ([Méthode a](#) ou [b](#)). Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, 325,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est chauffé sous agitation mécanique ( $400 \text{ tr.min}^{-1}$ ) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. Après 5 heures, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le pH est ajusté à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N). De l'acétate d'éthyle est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est refroidi à la température désirée ( $T < 4 \text{ °C}$  ou T.A.). Le précipité est filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Les phases organique et aqueuse sont séparées dans une ampoule à décanter (500 mL). La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et concentrées sous pression réduite. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'une huile pâteuse blanche.

Des analyses thermogravimétriques (ATG-CDB) ont été effectuées sur un mélange réactionnel brut et figurent en annexe ([annexe C](#)).

#### Acide azélaïque :



**Figure 4-11** : Acide azélaïque.

CCM :  $R_f = 0,40$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG** : T.R. = 21,10 min.

**SM** :  $M-H^+ = 187$ .

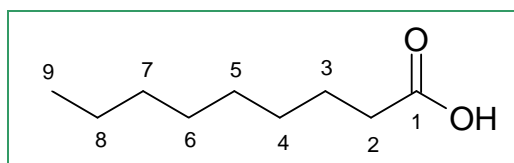
$M+NH_4^+ = 206$ .

**RMN  $^1H$  (DMSO,  $\delta$  en ppm)** : 11,95 (s, 2H, -OH) ; 2,18 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H,  $H_2$ ) ; 1,47 (quint.,  $J = 7,0$  Hz, 4H,  $H_3$ ) ; 1,28-1,21 (m, 6H,  $H_4$ ).

**RMN  $^{13}C$  (DMSO,  $\delta$  en ppm)** : 174,4 ( $C_1$ ) ; 33,3 ( $C_2$ ) ; 28,1 ( $C_5$ ) ; 28,0 ( $C_3$ ) ; 24,1 ( $C_4$ ).

**IR** :  $1694\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ),  $2856\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $2871\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $2913\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $2934\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ).

### Acide pélargonique :



**Figure 4-12** : Acide pélargonique.

**CCM** :  $R_f = 0,85$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG** : T.R. = 8,45 min.

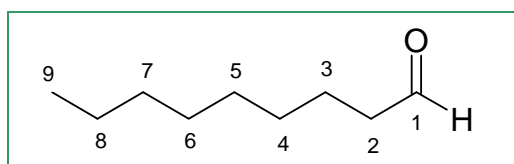
**SM** :  $M-H^+ = 157$ .

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 2,34 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H,  $H_2$ ) ; 1,64 (quint.,  $J = 7,2$  Hz, 2H,  $H_3$ ) ; 1,38-1,22 (m, 10H,  $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$  et  $H_8$ ) ; 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $H_9$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 180,7 ( $C_1$ ) ; 33,6 ( $C_2$ ) ; 31,3 ( $C_3$ ) ; 28,7 ; 28,6 ; 28,5 ; 24,2 ( $C_7$ ) ; 22,2 ( $C_8$ ) ; 13,6 ( $C_9$ ).

**IR** :  $1378\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_3$ ),  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $1711\text{ cm}^{-1}$  ( $C_1=O$ ),  $2856\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $2927\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $2956\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_3$ ).

### Nonanal :



**Figure 4-13** : Nonanal.

**CCM** :  $R_f = 0,80$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG** : T.R. = 8,32 min.

**SM** :  $M-H^+ = 141$ .

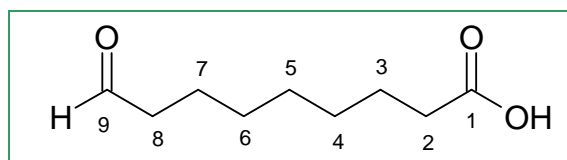
$M-NH_4^+ = 160$ .



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 9,70 (t,  $J = 1,8$  Hz, 1H, CHO) ; 2,36 (dt,  $J = 7,2, 1,8$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ) ; 1,61-1,50 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ) ; 1,30-1,18 (m, 10H,  $\text{H}_{4-8}$ ) ; 0,83 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $\text{H}_9$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 202,7 ( $\text{C}_1$ ) ; 43,8 ppm ( $\text{C}_2$ ), 31,7 ( $\text{C}_3$ ) ; 29,2 ( $\text{C}_4$ ) ; 29,1 ( $\text{C}_5$ ) ; 29,0 ( $\text{C}_6$ ) ; 22,5 ( $\text{C}_7$ ) ; 22,0 ( $\text{C}_8$ ) ; 13,9 ( $\text{C}_9$ ).

### Acide 9-oxononanoïque :



**Figure 4-14 :** Acide 9-oxononanoïque.

**CPG :** T.R. = 21,40 min.

**SM :**  $\text{M-H}^+ = 171$ .

$\text{M-NH}_4^+ = 190$ .

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et IR ont été décrites dans la littérature <sup>[218]</sup>.

#### III.4.1.1. Suivi cinétique de la réaction de scission oxydative

Dans le cas de l'étude cinétique de la réaction de scission oxydative de l'acide oléique, la mise en place des expériences suit le protocole décrit précédemment. Les prélèvements (0,2 mL) du milieu réactionnel sont effectués régulièrement (10 – 30 min) et sont instantanément dilués dans du MTBE (3 mL). Ils sont ensuite conservés à  $-21$  °C pour des analyses ultérieures. Après décongélation, on centrifuge le tube à  $1000 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 minutes. La phase aqueuse décanse au fond du tube. Dans un insert, on introduit ensuite 50  $\mu\text{L}$  de la phase organique supérieure avec 50  $\mu\text{L}$  de TMSH. La solution est agitée avant injection.

#### III.4.1.2. Tests de recyclage du catalyseur

Trois protocoles de recyclage du catalyseur ont été testés :

- Test de recyclage 1 : Recyclage du solide filtré

Une première réaction est lancée. A la fin de celle-ci, le catalyseur récupéré par filtration à froid est séché à l'air pendant toute la nuit. Le solide ainsi récupéré (cata. **A**, 2,67 g ; cata. **B**, 0,87 g) est utilisé en l'état pour une deuxième expérience sans ajout de catalyseur complémentaire. On le réintroduit avec de l'acide oléique (65,0 mmol) et de l'eau oxygénée (30%, 325,0 mmol) selon le protocole décrit précédemment.

- Test de recyclage 2 : Recyclage du solide filtré et du catalyseur issu de l'évaporation de la phase aqueuse

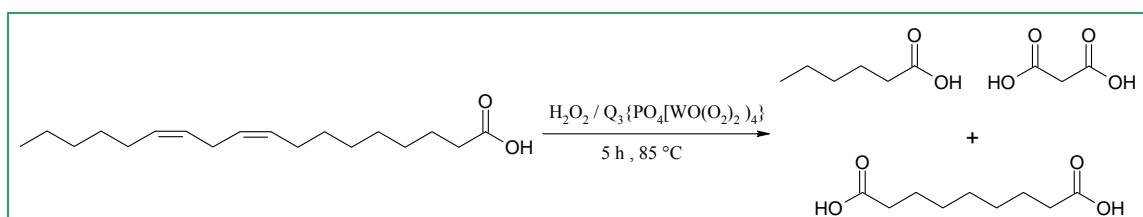
A la fin de la première réaction, le catalyseur récupéré par filtration à froid est séché à l'air pendant toute la nuit. La phase aqueuse est également récupérée et on élimine l'eau par évaporation sous pression réduite. Le solide récupéré (cata. **B**, 1,08 g) par filtration ainsi que le solide après évaporation de la phase aqueuse (3,20 g) sont utilisés en tant que catalyseur pour une deuxième expérience sans ajout de catalyseur complémentaire. On les réintroduit avec de l'acide oléique (65,0 mmol) et de l'eau oxygénée (30%, 325,0 mmol) selon le protocole décrit précédemment.

- Test de recyclage 3 : Recyclage du solide filtré et de la phase aqueuse

A la fin de la première réaction, le catalyseur récupéré par filtration à froid est séché à l'air pendant toute la nuit. La phase aqueuse est également récupérée et conservée telle quelle au froid. Le solide récupéré (cata. **B**, 1,06 g) par filtration et la phase aqueuse de la première expérience sont utilisés en tant que catalyseur pour une deuxième expérience. On les réintroduit avec de l'acide oléique (65,0 mmol) et de l'eau oxygénée (30%, 325,0 mmol) selon le protocole décrit précédemment.

Des essais d'optimisation du recyclage ont été effectués par centrifugation. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est centrifugé à 5000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 15 minutes, à 3 °C. La phase organique supérieure est récupérée par prélèvement à l'aide d'une pipette. La phase aqueuse et le catalyseur sont introduits tels quels dans une autre expérience.

### III.4.2. Clivage oxydatif de l'acide linoléique



**Figure 4-15** : Clivage oxydatif de l'acide linoléique avec le système oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}.

Le même protocole de scission oxydative de l'acide oléique est appliqué à l'acide linoléique dans les conditions suivantes :

- 10,0 g d'acide linoléique (22,0 mmol, 0,62 %massique),
- 4 %mol de catalyseur C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>){PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (0,9 mmol),
- 220,0 mmol d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%).

Après 5 heures, le milieu réactionnel est traité avec le même protocole décrit dans le paragraphe III.4.1. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'une huile pâteuse blanche : l'acide azélaïque et l'acide hexanoïque sont obtenus avec des rendements respectifs de 49,8% et 60,7%. L'acide malonique est soluble dans l'eau. Il est récupéré sous forme de solution aqueuse pour des utilisations directes dans des formulations actives de détergence.

### Acide hexanoïque

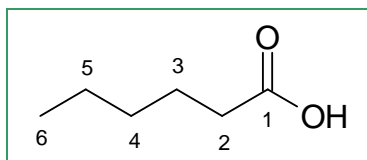


Figure 4-16 : Acide hexanoïque.

CPG : T.R. = 4,71 min.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) : 2,31-2,29 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ) ; 1,60-1,28 (m, 6H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$ ) ; 0,81-0,79 (m, 3H,  $\text{H}_6$ ).

Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  et IR sont identiques à ce qui est décrit dans la littérature <sup>[219]</sup>.

### III.4.3. L'oléate d'éthyle

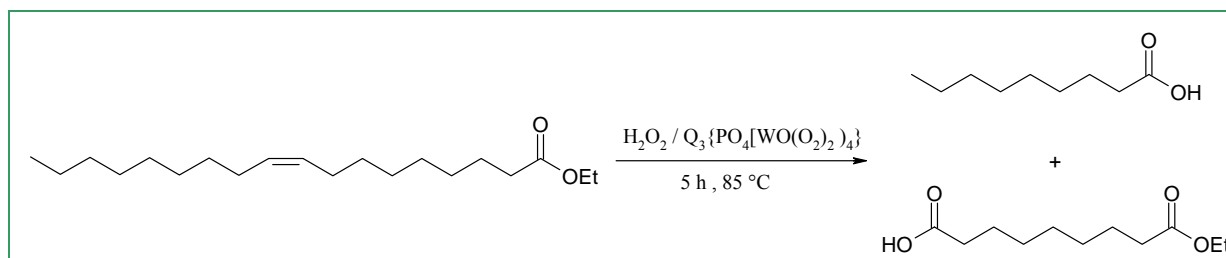


Figure 4-17 : Clivage oxydatif de l'oléate d'éthyle avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

Le même protocole de scission oxydative de l'acide oléique est appliqué à l'oléate d'éthyle dans les conditions suivantes :

- 26,0 g d'oléate d'éthyle (0,68 %massique, 60,0 mmol),
- 2 %mol de catalyseur  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,
- 163,0 mmol d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%).

Après 5 heures, le milieu réactionnel est traité avec le même protocole décrit dans le paragraphe III.4.1. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'une huile pâteuse blanche : le mono-ester éthylique de l'acide azélaïque et l'acide pélarгонique sont obtenus avec des rendements respectifs de 62,3% et 68,6%.

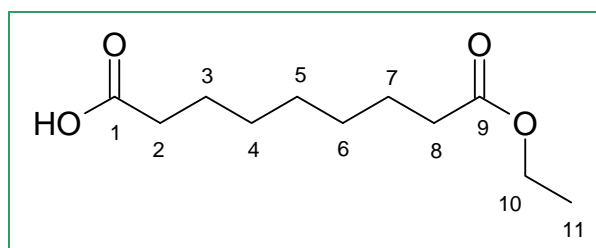
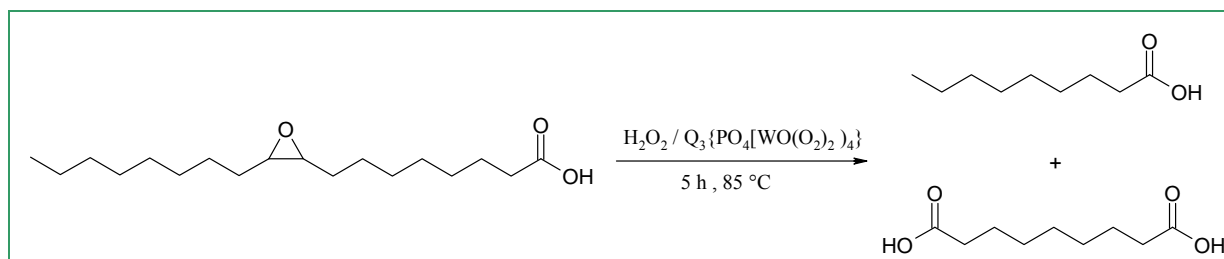
**Azélate d'éthyle**

Figure 4-18 : L'azélate d'éthyle.

CPG : T.R. = 21,10 min.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) : 4,09 (q,  $J = 7,2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{10}$ ) ; 2,33-2,23 (m, 4H,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_8$ ) ; 1,62-1,56 (m, 4H,  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_7$ ) ; 1,40-1,20 (m, 9H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  et ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) : 179,4 ( $\text{C}_1$ ), 174,0 ( $\text{C}_9$ ) ; 60,4 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 34,0 ( $\text{C}_2$ ) ; 33,9 ( $\text{C}_8$ ) ; 28,8 ; 28,7 ; 24,7 ; 24,6 ; 14,1 ( $\text{C}_{11}$ ).

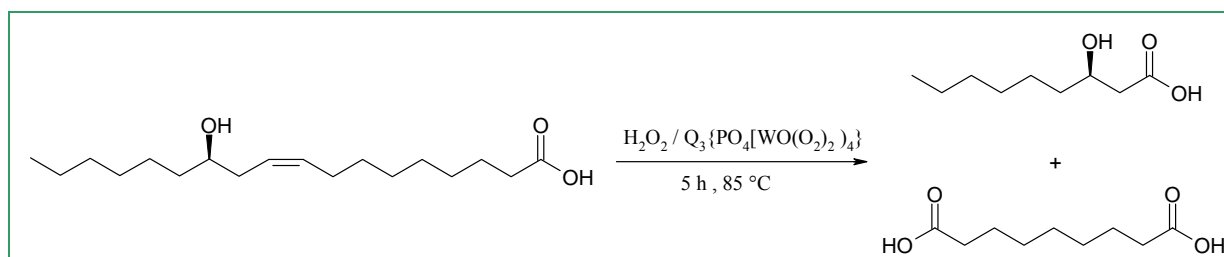
**III.4.4. Clivage de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque**Figure 4-19 : Clivage oxydatif de l'époxyde avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

Le même protocole de scission oxydative de l'acide oléique est appliqué à l'époxyde dans les conditions suivantes :

- 23,0 g d'acide 9,10-époxyoctadécanoïque (0,65 %massique, 51,0 mmol)
- 2 %mol de catalyseur  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,
- 255,0 mmol d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%).

Après 5 heures, le milieu réactionnel est traité avec le même protocole décrit dans le paragraphe III.4.1. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'une huile pâteuse blanche : l'acide azélaïque et l'acide pélagonique sont obtenus avec des rendements respectifs de 86,5% et 87,3%.

### III.4.5. Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique



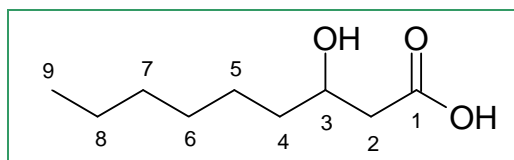
**Figure 4-20** : Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

Le même protocole de scission oxydative de l'acide oléique est appliqué à l'acide ricinoléique dans les conditions suivantes :

- 5,0 g d'acide ricinoléique (0,82 %massique, 14,0 mmol)
- 2 %mol de catalyseur  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,
- 163,0 mmol d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%).

Après 5 heures, le milieu réactionnel est traité avec le même protocole décrit dans le paragraphe III.4.1. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'un solide jaune : l'acide azélaïque et l'acide 3-hydroxynonanoïque sont obtenus avec des rendements respectifs de 83,2% et 60,8%.

#### Acide 3-hydroxynonanoïque



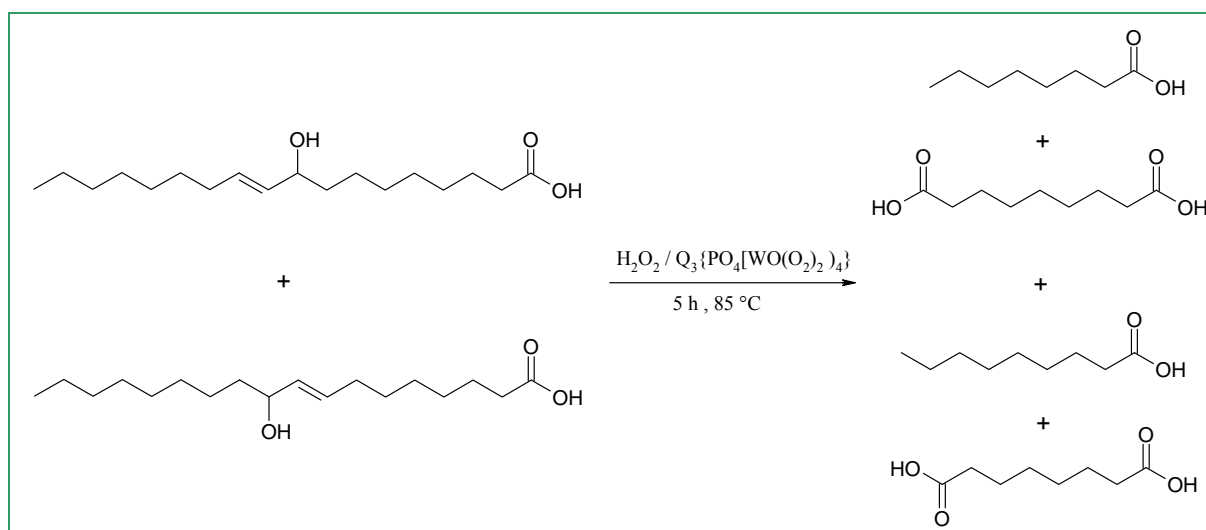
**Figure 4-21** : Acide 3-hydroxynonanoïque.

**CPG** : T.R. = 40,37 min.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 5,81 (s large, 1H, -OH) ; 4,20-4,00 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ) ; 2,59-2,56 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ), 1,64-1,52 (m, 2H,  $\text{H}_4$ ) ; 1,40-1,20 (m, 8H,  $\text{H}_{5-8}$ ) ; 0,86 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H,  $\text{H}_9$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 179,5 ( $\text{C}_1$ ) ; 70,1 ( $\text{C}_3$ ) ; 38,8 ( $\text{C}_2$ ) ; 34,3 ( $\text{C}_4$ ) ; 31,3 ( $\text{C}_5$ ) ; 29,6 ( $\text{C}_6$ ) ; 24,2 ( $\text{C}_7$ ) ; 22,3 ( $\text{C}_8$ ) ; 13,9 ( $\text{C}_9$ ).

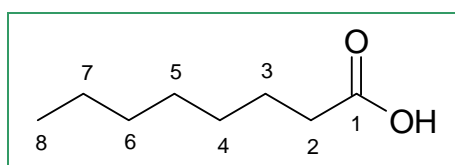
### III.4.6. Clivage oxydatif des composés $\alpha$ -hydroxylés



**Figure 4-22** : Clivage oxydatif des composés  $\alpha$ -hydroxylés avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4\}$ .

Un tricol de 250 mL est chargé avec un mélange de composés  $\alpha$ -hydroxylés (7,0 mmol au total, mélange 50/50 %mol d'acide (*E*) 9-hydroxyoctadéc-10-énoïque et d'acide (*E*) 10-hydroxyoctadéc-8-énoïque) et 2 %mol de catalyseur **B** (Méthode b). Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. Après addition du catalyseur, le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (80,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique (400 tr.min<sup>-1</sup>) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. Après 5 heures, le milieu réactionnel est traité avec le même protocole décrit dans le paragraphe III.4.1. Les acides gras sont obtenus sans purification supplémentaire du brut réactionnel sous forme d'une huile pâteuse blanche : l'acide azélaïque, l'acide pélargonique, l'acide octanoïque et l'acide octanedioïque sont obtenus avec des rendements respectifs de 68,8%, 70,3%, 69,6% et 69,8%.

#### Acide octanoïque :



**Figure 4-23** : Acide octanoïque.

CPG : T.R. = 6,84 min.

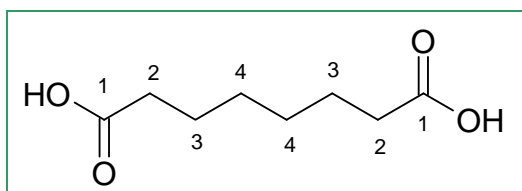
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm) : 2,40-2,31 (m, 2H, H<sub>2</sub>) ; 1,65-1,61 (m, 2H, H<sub>3</sub>) ; 1,32-1,29 (m,

8H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub>) ; 0,89-0,86 (m, 3H, H<sub>8</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm) :** 180,6 (C<sub>1</sub>) ; 34,2 (C<sub>2</sub>) ; 31,7 (C<sub>3</sub>) ; 29,0 ; 28,9 24,2 (C<sub>6</sub>) ; 22,7 (C<sub>7</sub>) ; 14,0 (C<sub>8</sub>).

Les analyses IR sont identiques à ce qui est décrit dans la littérature <sup>[220]</sup>.

**Acide octanedioïque :**



**Figure 4-24 :** Acide octanedioïque.

**CPG :** T.R. = 19,50 min.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm) :** 2,40-2,30 (m, 4H, H<sub>2</sub>) ; 1,75-1,65 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 1,45-1,35 (m, 4H, H<sub>4</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm) :** 175,0 (C<sub>1</sub>) ; 34,1 (C<sub>2</sub>) ; 28,7 (C<sub>3</sub>) ; 24,8 (C<sub>4</sub>).

Les analyses IR sont identiques à ce qui est décrit dans la littérature <sup>[221]</sup>.

### III.5. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines échangeuses d'ions

#### III.5.1. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines échangeuses d'ions commerciales

Un tricol de 250 mL est chargé avec 5,0 g (0,84 %massique, 15,0 mmol) d'acide oléique et le catalyseur hétérogène immobilisé sur la résine commerciale (Mode Q<sub>3</sub> ou TPA). Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et une solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (110,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 1 minute. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique (400 tr.min<sup>-1</sup>) et sous agitation magnétique (olive à 250 tr.min<sup>-1</sup>) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur hétérogène est filtré et lavé à l'acétone (30 mL). De l'acétate d'éthyle (30 mL) est ensuite ajouté et le pH est ajusté à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N). Le milieu réactionnel est refroidi à la température désirée (T < 4 °C). Les phases organique et aqueuse sont séparées dans une ampoule à décanter (250 mL). La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle (30 mL). En parallèle, la résine est mise en contact avec l'acétone (5 V) pendant une heure et est lavée deux fois à l'acétone. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et concentrées sous pression réduite.

#### III.5.2. Scission oxydative de l'acide oléique en présence de résines Merrifield modifiée

Le catalyseur est ensuite immobilisé sur la résine Merrifield modifiée selon le mode Q<sub>3</sub>. Enfin, la réaction de scission oxydative est réalisée dans un tricol de 250 mL, chargé avec 3,0 g d'acide oléique (9,0 mmol) et le catalyseur hétérogène. Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. La réaction est chauffée à 60 °C et une solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 68,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 1 minute. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation mécanique (400 tr.min<sup>-1</sup>) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur hétérogène est filtré et lavé à l'acétate d'éthyle. Le pH du filtrat est ajusté à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N). Le milieu réactionnel est refroidi à la température désirée (T < 4 °C). Les phases organique et aqueuse sont séparées dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate



d'éthyle. En parallèle, la résine est mise en contact avec l'acétate d'éthyle (5 V) pendant une heure et est lavée deux fois à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et concentrées sous pression réduite.

### **III.6. Procédé d'acétalisation « one-pot » des acides gras en catalyse supportée**

#### **III.6.1. L'acétalisation de l'acide oléique**

Un tricol de 250 mL est chargé avec 5,0 g (0,84 %massique, 15,0 mmol) d'acide oléique et le catalyseur hétérogène immobilisé sur la résine commerciale (Mode Q<sub>3</sub> ou TPA). Le solvant (5 V) est ajouté lorsque la résine est totalement imprégnée d'acides gras. Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (110,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 1 minute. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique ( $400 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et sous agitation magnétique (olive à  $250 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur hétérogène est filtré et lavé à l'acétone (30 mL). Le solvant du filtrat est évaporé sous pression réduite. De l'acétate d'éthyle (30 mL) est ensuite ajouté et le pH est ajusté à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N). Le milieu réactionnel est refroidi à la température désirée ( $T < 4 \text{ °C}$ ). Les phases organique et aqueuse sont séparées dans une ampoule à décanter (250 mL). La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle (30 mL). En parallèle, la résine est mise en contact avec l'acétone (5 V) pendant une heure et est lavée deux fois à l'acétone. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et concentrées sous pression réduite.

Dans le cas des expériences de suivi cinétique, la mise en place des expériences suit le protocole décrit précédemment. Les prélèvements (0,1 mL) du milieu réactionnel sont effectués régulièrement (toutes les 10 – 60 min) et sont instantanément dilués dans le MTBE (1,5 mL). Ils sont ensuite conservés à  $-21 \text{ °C}$  pour des analyses ultérieures. Après décongélation, on centrifuge le tube à  $1000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 10 minutes. La phase aqueuse décanse au fond du tube. Finalement, 50  $\mu\text{L}$  de la phase organique supérieure sont introduits dans un insert avec 50  $\mu\text{L}$  de TMSH. La solution est agitée avant injection.

Afin d'identifier les acétals formés, des purifications ont été effectuées sur colonne de silice avec l'éluant Cyclohexane/Acétate d'éthyle à l'aide d'un gradient d'éluant évoluant de 100/0 à 60/40.

### Acide 8-(2,2-diméthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque

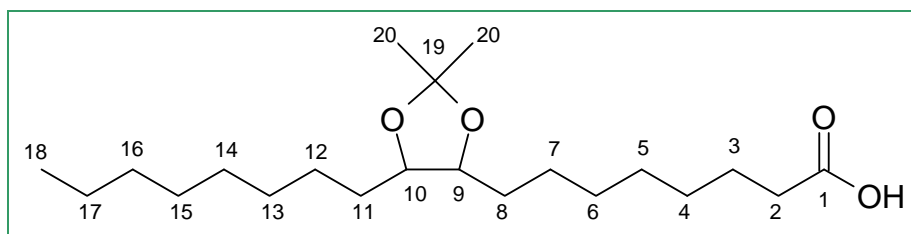


Figure 4-25 : Cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque.

Le milieu réactionnel se présente sous la forme d'une huile jaune clair. Un mélange inséparable de deux diastéréoisomères de l'acide 8-(2,2-diméthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque est obtenu avec un rendement optimal de 60,2%.

**CCM** :  $R_f = 0,60$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG** : T.R. = 23,86 min.

**SM** :  $M-H^+ = 355$ .

$M+NH_4^+ = 379$ .

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 3,60-3,50 (m, 2H,  $H_9$  et  $H_{10}$ ) ; 2,31 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $H_2$ ) ; 1,70-1,54 (m, 2H,  $H_3$ ) ; 1,54-1,39 (m, 6H) ; 1,35 (s, 6H,  $H_{20}$  et  $H_{21}$ ) ; 1,31-1,24 (m, 18H) ; 0,85 (t,  $J = 6,4$  Hz, 3H,  $H_{18}$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 179,8 ( $C_1$ ) ; 107,7 ( $C_{19}$ ) ; 81,0 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 81,0 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 80,9 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 80,9 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 34,0 ( $C_2$ ) ; 33,0 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 33,0 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 32,9 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 32,9 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 31,8 ( $C_3$ ) ; 29,7 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,2 ; 29,0 ; 28,9 ; 27,2 ( $C_{20}$ ) ; 26,1 ; 26,0 ; 24,6 ; 22,6 ( $C_{17}$ ) ; 14,0 ( $C_{18}$ ).

### Acide 8-(2-méthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque

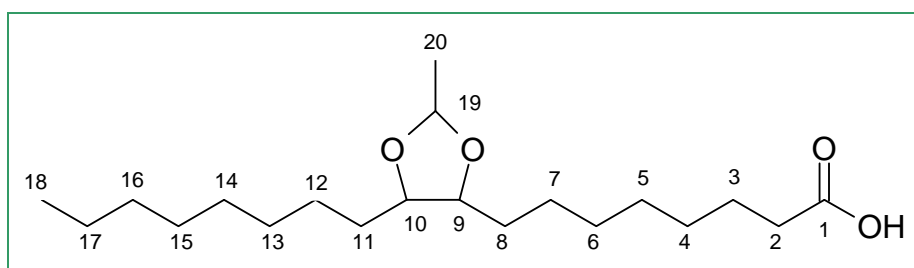


Figure 4-26 : Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec l'éthanol.

Le milieu réactionnel se présente sous la forme d'une huile jaune clair. Un mélange inséparable de deux diastéréoisomères de l'acide 8-(2-méthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque est obtenu avec un rendement de 19,6%.

**CCM** :  $R_f = 0,55$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG** : T.R. = 34,91 min.

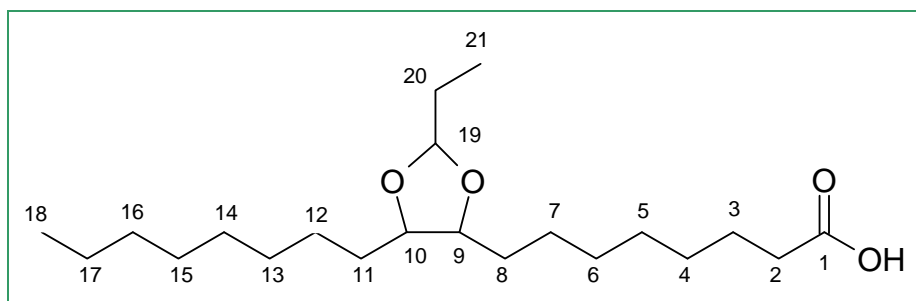
**SM** :  $M-H^+ = 341$ .

$M+H^+ = 343$ .

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 5,08 (q,  $J = 4,8$  Hz, 1H,  $H_{19}$ ) ; 3,50-3,60 (m, 2H,  $H_9$  et  $H_{10}$ ) ; 2,33 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $H_2$ ) ; 2,19-2,14 (m, 12H) ; 1,66-1,58 (m, 2H) ; 1,41-1,21 (m, 15H, dont  $H_{20}$ ) ; 0,86 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $H_{18}$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 179,4 ( $C_1$ ) ; 100,0 ( $C_{19}$ ) ; 82,7 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 82,6 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 81,2 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 81,1 ( $C_9$  ou  $C_{10}$ ) ; 34,1 ( $C_2$ ) ; 33,4 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 33,3 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 33,3 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 33,2 ( $C_8$  ou  $C_{11}$ ) ; 32,0 ( $C_3$ ) ; 29,8 ( $C_7$  ou  $C_{12}$ ) ; 29,8 ( $C_7$  ou  $C_{12}$ ) ; 29,7 ( $C_7$  ou  $C_{12}$ ) ; 29,6 ( $C_9$  ou  $C_{12}$ ) ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 26,9 ; 26,1 ; 26,0 ; 24,8 ; 22,8 ( $C_{17}$ ) ; 20,3 ( $C_{20}$ ) ; 14,2 ( $C_{18}$ ).

#### Acide 8-(2-éthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque



**Figure 4-27** : Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec le propanol.

Le milieu réactionnel se présente sous la forme d'une huile. Un mélange inséparable de deux diastéréoisomères de l'acide 8-(2-éthyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque est obtenu avec un rendement de 38,0%.

**CCM** :  $R_f = 0,50$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

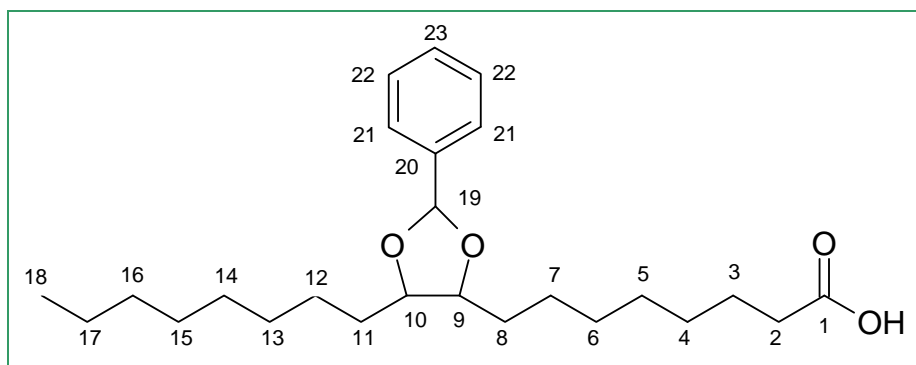
**CPG** : T.R. = 35,40 min.

**SM** :  $M-H^+ = 355$ .

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 4,93 (t,  $J = 4,6$  Hz, 1H,  $H_{19}$ ) ; 3,57-3,55 (m, 2H,  $H_9$  et  $H_{10}$ ) ; 2,35 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $H_2$ ) ; 1,71-1,62 (m, 4H), 1,62-1,51 (m, 4H), 1,35-1,24 (m, 20H) ; 0,94 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3H,  $H_{21}$ ) ; 0,88 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H,  $H_{18}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 178,8 ( $\text{C}_1$ ) ; 103,9 ( $\text{C}_{19}$ ) ; 82,2 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 82,1 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 81,0 ppm ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 80,9 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 34,2 ( $\text{C}_2$ ) ; 33,9 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{11}$ ) ; 33,8 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{11}$ ) ; 33,2 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{11}$ ) ; 33,1 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{11}$ ) ; 31,9 ( $\text{C}_3$ ) ; 29,7 ( $\text{C}_7$  ou  $\text{C}_{12}$ ) ; 29,6 ( $\text{C}_7$  ou  $\text{C}_{12}$ ) ; 29,5 ( $\text{C}_7$  ou  $\text{C}_{12}$ ) ; 29,4 ( $\text{C}_7$  ou  $\text{C}_{12}$ ) ; 29,3 ; 29,2 ; 29,0 ; 27,4 ; 27,3 ; 26,1 ; 26,0 ; 24,7 ; 22,7 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 14,1 ( $\text{C}_{18}$ ) ; 8,0 ( $\text{C}_{21}$ ).

### **Acide 8-(5-octyl-2-phényl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque**



**Figure 4-28 :** Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec l'alcool benzylique.

Le milieu réactionnel se présente sous la forme d'un liquide jaune. Un mélange inséparable de deux diastéréoisomères de l'acide 8-(5-octyl-2-phényl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque est obtenu avec un rendement de 1,4%.

**CCM :**  $R_f = 0,90$  (Cyclohexane/Acétate d'éthyle : 65/35).

**CPG :** T.R. = 39,52 min.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 7,65-7,48 (m, 5H,  $\text{H}_{21}$ ,  $\text{H}_{22}$  et  $\text{H}_{23}$ ) ; 5,15 (s, 1H,  $\text{H}_{19}$ ) ; 4,61-4,56 (m, 2H,  $\text{H}_9$  et  $\text{H}_{10}$ ) ; 2,39 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ) ; 2,05-2,08 (m, 4H) ; 1,64-1,54 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ) ; 1,35-1,31 (m, 20H) ; 0,93 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $\text{H}_{18}$ ).

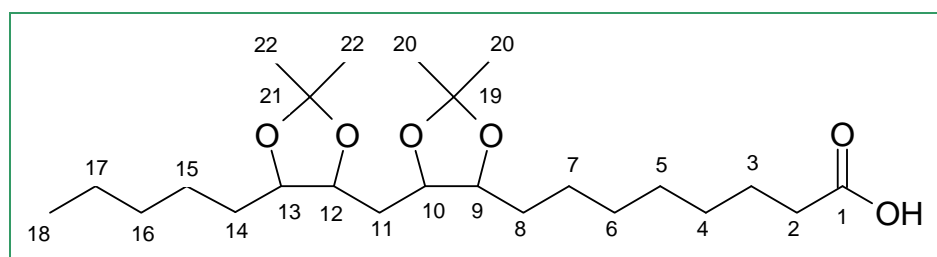
**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm) :** 173,5 ( $\text{C}_1$ ) ; 138,0 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 128,2 ; 127,5 ; 126,8 ; 100,3 ( $\text{C}_{19}$ ) ; 67,1 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 67,0 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 66,0 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 66,0 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 34,2 ( $\text{C}_2$ ) ; 31,8 ( $\text{C}_3$ ) ; 29,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,9 ; 27,2 ; 27,1 ; 24,9 ; 22,6 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 14,1 ( $\text{C}_{18}$ ).

### **III.6.2. L'acétalisation de l'acide linoléique**

Un tricol de 250 mL est chargé avec 3,5 g (0,86 %massique, 7,5 mmol) d'acide linoléique et le catalyseur hétérogène immobilisé sur la résine commerciale (Mode Q<sub>3</sub>). Le solvant (10 V) est ajouté lorsque la résine est totalement imprégnée d'acides gras. Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple. Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et une solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (110,0 mmol) est ajoutée goutte

à goutte pendant 1 minute. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique ( $400 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et sous agitation magnétique (olive à  $250 \text{ tr.min}^{-1}$ ) à la température de réaction désirée et à pression atmosphérique. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur hétérogène est filtré et lavé à l'acétone (30 mL). Le solvant du filtrat est évaporé sous pression réduite. De l'acétate d'éthyle (30 mL) est ensuite ajouté et le pH est ajusté à 1 avec une solution d'acide chlorhydrique (4 N). Le milieu réactionnel est refroidi à la température désirée ( $T < 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les phases organique et aqueuse sont séparées dans une ampoule à décanter (250 mL). La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle (30 mL). En parallèle, la résine est mise en contact avec l'acétone (5 V) pendant une heure et est lavée deux fois à l'acétone. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et concentrées sous pression réduite.

### Acide 8-(5-[(2,2-diméthyl-5-pentyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl]-2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque



**Figure 4-29** : Acétal cyclique de l'acide 9,10,12,13-tétrahydroxyoctadécanoïque avec l'acétone.

L'acide 8-(5-[(2,2-diméthyl-5-pentyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl]-2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)octanoïque se présente sous la forme d'une huile limpide.

**CCM** :  $R_f = 0,28$ .

**CPG** : T.R. = 35,95 min.

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm)** : 179,9 ( $\text{C}_1$ ) ; 109,9 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 107,8 ( $\text{C}_{19}$ ) ; 81,1 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 81,0 ( $\text{C}_9$  ou  $\text{C}_{10}$ ) ; 74,0 ( $\text{C}_{12}$  ou  $\text{C}_{13}$ ) ; 73,9 ( $\text{C}_{12}$  ou  $\text{C}_{13}$ ) ; 34,6 ( $\text{C}_{11}$ ) ; 34,0 ( $\text{C}_2$ ) ; 31,9 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{14}$ ) ; 31,8 ( $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_{14}$ ) ; 31,2 ( $\text{C}_3$ ) ; 29,5 ; 29,3 ; 29,1 ; 28,9 ; 28,8 ; 27,4 ( $\text{C}_{22}$ ) ; 27,3 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 24,6 ; 22,6 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 13,8 ( $\text{C}_{18}$ ).

### III.7. Titration du peroxyde d'hydrogène

La quantité d'eau oxygénée est titrée avec une méthode iodométrique. La solution aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène (1 mL) est diluée dans 100 mL d'eau distillée, 30 mL d'acide sulfurique (4 N), 35 mL d'iodure de potassium ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) et 1 mL de

molybdate d'ammonium ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ). Le diiode formé ( $\text{I}_2$ ) est titré avec une solution de thiosulfate de sodium (0,1 N).

## IV. Traitement post-réactionnel et purification des mono- et diacides

Le but de cette partie est de trouver une méthode de séparation de l'acide azélaïque et pélargonique, en substitution à la séparation sur colonne sur gel de silice en vue d'une production industrielle.

Pour cela, une série de test a été effectuée afin de séparer l'acide azélaïque et l'acide pélargonique obtenus en fin de réaction et de les obtenir avec des puretés maximales. L'acide azélaïque est soluble dans l'eau à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  alors que l'acide pélargonique est pratiquement insoluble quelle que soit la température : une séparation à chaud a donc été envisagée. Trois protocoles ont été testés et les résultats sont décrits ci-dessous et sont récapitulés dans le [Tableau 4-6](#).

### IV.1. Protocole n°1 : Séparation à chaud sur du coton

Le protocole n°1 est un protocole décrit dans la littérature <sup>[222]</sup>. Dans un erlenmeyer de 250 mL, sont introduits 1,52 g d'acide azélaïque (0,654 %massique, 1,00 g), 1,60 g d'acide pélargonique (0,833 %massique, 1,33 g) et 30 mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 1 heure à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . La solution est filtrée à chaud sur un coton déposé sur verre fritté de porosité 4. A cette température, l'acide azélaïque est fortement soluble dans l'eau, ce qui n'est pas le cas de l'acide pélargonique. L'erlenmeyer et l'entonnoir sont lavés avec 50 mL d'eau distillée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La phase aqueuse, une fois revenue à température ambiante, est extraite avec 3 x 80 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium, filtrées puis concentrées sous vide. L'acide azélaïque est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 68,0% et une pureté de 79,9%. La purification de l'acide azélaïque est réalisée trois fois avec le protocole décrit ci-dessus. A la fin de la troisième purification, l'acide azélaïque est obtenu avec un rendement de 36,8% et une pureté de 89,7%.

Les produits insolubles dans l'eau présents sur le coton sont ensuite solubilisés avec 80 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique obtenue est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite. L'huile résiduelle est constituée majoritairement d'acide pélargonique (pureté : 74,6%, rendement : 24,9%).

## **IV.2. Protocole n°2 : Séparation à chaud dans une ampoule à décanter**

Dans un ballon de 250 mL, sont introduits 1,50 g d'acide azélaïque (0,654 %massique, 0,99 g), 1,58 g d'acide pélargonique (0,833 %massique, 1,48 g) et 30 mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 1 heure à 80 °C. La solution est décantée à chaud dans une ampoule à décanter, préalablement chauffée. La phase aqueuse, une fois revenue à température ambiante, est recristallisée dans un bain de glace. Le solide blanc (acide azélaïque) est filtré sur verre fritté. Il est ensuite lavé soit avec 20 mL d'eau froide ou 50 mL d'eau froide.

Dans le premier cas (a, 20 mL d'eau froide), l'acide azélaïque est obtenu avec un rendement de 46,6% et une pureté 87,6%, après ce premier traitement de purification. La phase organique est conservée telle quelle. Il s'agit d'une huile constituée majoritairement d'acide pélargonique isolé avec un rendement de 52,0% (pureté : 65,8%).

Dans le deuxième cas (b, 50 mL d'eau froide), l'acide azélaïque est obtenu avec un rendement de 43,9% et une pureté 77,1%, après ce premier traitement de purification. La phase organique est conservée telle quelle. Il s'agit d'une huile constituée majoritairement d'acide pélargonique isolé avec un rendement de 74,8% (pureté : 65,6%).

## **IV.3. Protocole n°3 : Séparation à chaud dans une ampoule à décanter après ajout d'eau chaude**

Dans un ballon de 250 mL, sont introduits 1,54 g d'acide azélaïque (0,654 %massique, 1,01 g), 1,53 g d'acide pélargonique (0,833 %massique, 1,44 g) et 30 mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 1 heure à 80 °C (bain huile à 85 °C). La solution est transférée à chaud dans une ampoule à décanter, préalablement chauffée. En plus, 10 mL d'eau distillée à 80 °C sont utilisées pour rincer la verrerie. La décantation des phases aqueuse et organique est réalisée à chaud. La phase aqueuse, une fois revenue à température ambiante, est recristallisée dans un bain de glace. Le solide blanc (acide azélaïque) est filtré sur verre fritté, lavé avec 20 mL d'eau froide puis séché à l'air. Après ce premier traitement de purification, l'acide azélaïque est obtenu avec un rendement de 55,1% et une pureté 80,7%. La phase organique est conservée telle quelle. Il s'agit d'une huile constituée majoritairement d'acide pélargonique isolé avec un rendement de 88,4% (pureté : 72,2%).

Les résultats des différents protocoles sont récapitulés dans le [Tableau 4-6](#) et chaque protocole est répété trois fois (1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> purification) sur les fractions préalablement purifiées.

Tableau 4-6 : Résultats obtenus avec les différents protocoles.

		Protocole	n°1	n°2a	n°2b	n°3
1 <sup>ère</sup> purification	Solide	Pureté AA (%)	79,9	77,1	87,6	80,7
		Y <sub>AA</sub> (%)	68,0	43,9	46,6	55,1
	Liquide	Pureté AP (%)	74,6	65,6	65,8	72,2
		Y <sub>AP</sub> (%)	24,9	74,8	52,0	88,4
2 <sup>ème</sup> purification	Solide	Pureté AA (%)	94,0	83,9	94,2	-
		Y <sub>AA</sub> (%)	57,8	32,5	25,5	-
	Liquide	Pureté AP	-	74,9	73,8	-
		Y <sub>AP</sub> (%)	-	54,3	38,8	-
3 <sup>ème</sup> purification	Solide	Pureté AA (%)	89,7	-	93,1	-
		Y <sub>AA</sub> (%)	36,8	-	18,3	-
	Liquide	Pureté AP	-	82,0	-	-
		Y <sub>AP</sub> (%)	-	23,1	-	-

Le protocole n°1 permet d'obtenir l'acide azélaïque avec une pureté de 94,0% et un rendement de 57,8% en deux étapes de purification. La troisième purification n'est pas intéressante car elle entraîne la perte de produit et non des impuretés donc une diminution de la pureté est observée.

Le protocole n°2b donne de très bons résultats dès la première purification. Grâce à une décantation à chaud, l'acide azélaïque est obtenu avec une pureté de 87,6% à la première purification et de 94,2% après la deuxième purification. La troisième purification n'est pas nécessaire car elle n'améliore pas la pureté et entraîne une perte de matière importante.

Le protocole n°2a utilisant peu d'eau de lavage contrairement au protocole n°2b n'améliore pas les résultats, ni de pureté, ni de rendements.

Le protocole n°3 donne de très bons résultats dès la première purification avec une pureté de 80,7% en acide azélaïque et de 72,2% en acide pélagonique. Le lavage à l'eau chaude a l'avantage d'améliorer les rendements en acides azélaïque et pélagonique.

En conclusion, les protocoles de purification présentés permettent d'obtenir l'acide azélaïque avec une pureté supérieure à 94% et l'acide pélagonique avec une pureté égale à 82%. Les protocoles doivent être choisis en fonction des cahiers des charges des utilisateurs et selon les exigences de qualité du produit désiré.



A photograph of a vast field of sunflowers, with the flowers in full bloom, their bright yellow petals and dark brown centers contrasting against the green leaves. The field extends to the horizon, creating a sense of depth and abundance.

## **Conclusions générales**



## Conclusions générales

Dans le cadre du projet Oléovision, le développement de nouvelles variétés de tournesol par la société ARTERRIS, répond à la préoccupation d'assurer une production locale en huiles végétales, dont le profil en acides gras est adapté à une valorisation chimique.

Pour ARTERRIS, cette orientation est le fruit d'un investissement important en R&D pour mettre au point des variétés spécifiques, désormais commercialisées sous l'appellation OLEIS (92% de teneur en oléique) et LINOLEIS (72% de teneur en linoléique).

La création de circuits courts, impliquant la production de matières premières renouvelables puis l'obtention de produits finis, renforcerait l'activité économique au sein de la Région Midi-Pyrénées, dans les domaines de la production végétale et de la chimie du végétal qui en découle. L'ambition est bien de créer une nouvelle filière basée sur une agronomie et une chimie, riches et innovantes, offrant des opportunités multiples de valorisations (Figure 4-30).

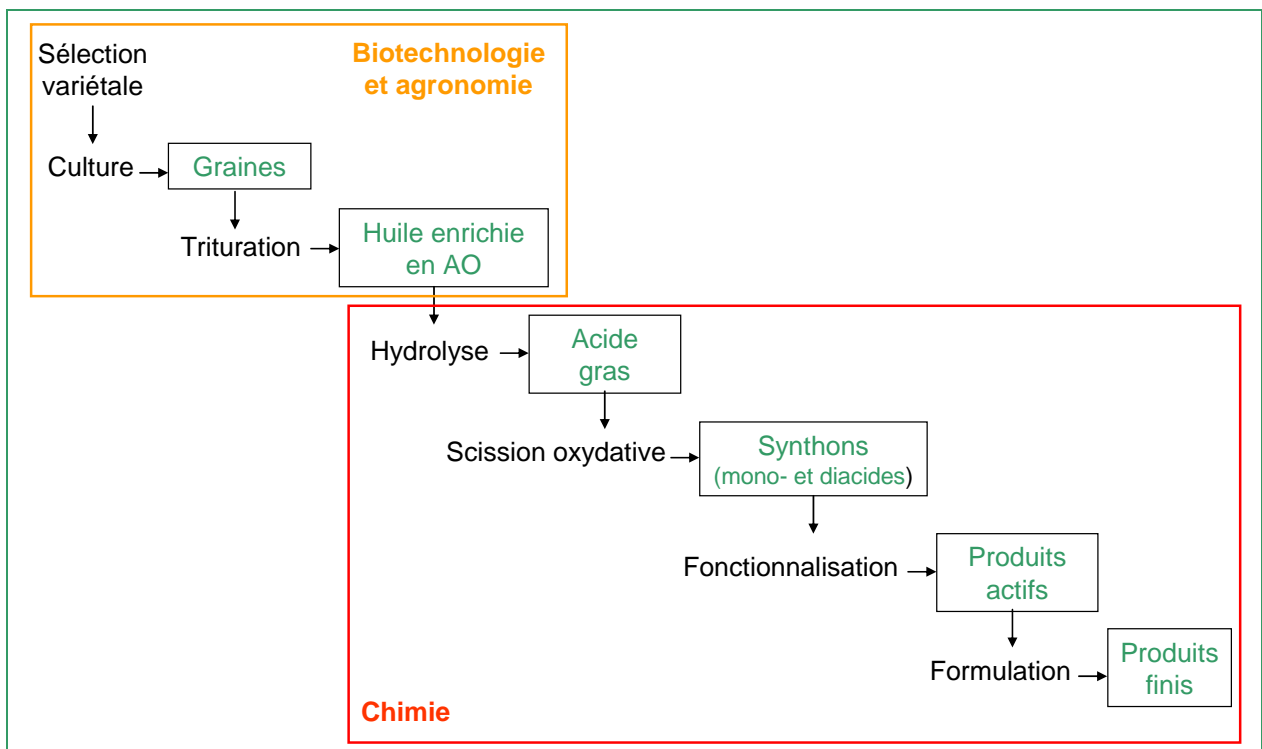


Figure 4-30 : Enchaînement des étapes de la nouvelle filière.

Notre contribution à ce projet visait à montrer le potentiel des acides gras insaturés présents dans les huiles OLEIS et LINOLEIS, pour générer d'autres molécules plateformes, précieux intermédiaires pour l'élaboration de produits fonctionnels (Figure 4-31, Figure 4-32).

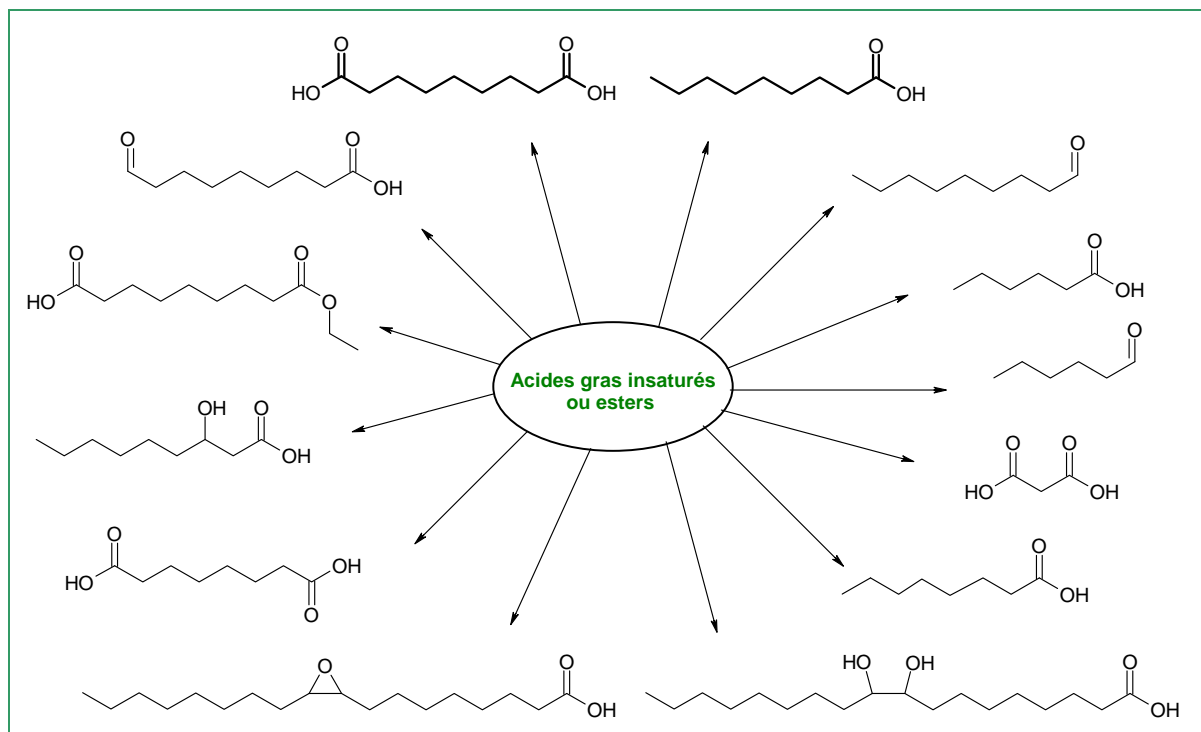


Figure 4-31 : Molécules synthétisées à partir d'acides (ou esters) gras insaturés en catalyse homogène.

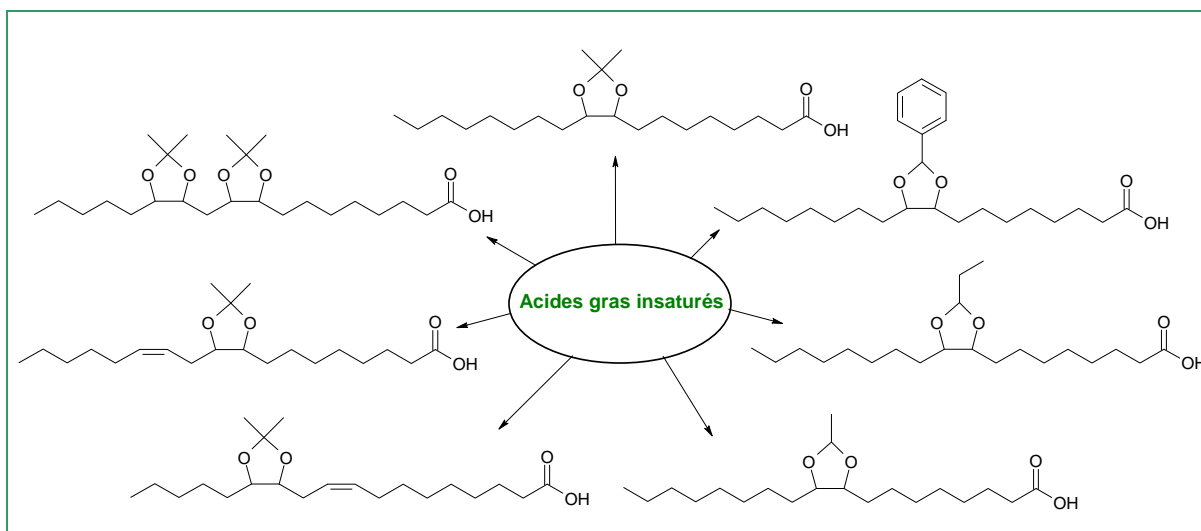


Figure 4-32 : Molécules synthétisées à partir d'acides gras insaturés en catalyse hétérogène.

Pour cela, nous nous sommes attachés à développer un nouveau procédé de clivage oxydatif des acides gras insaturés, efficace et plus respectueux de l'environnement que les procédés conventionnels.

L'état de l'art sur les réactions de scission oxydative de l'acide oléique a mis en évidence la difficulté d'oxyder l'acide oléique lipophile avec des oxydants hydrophiles non polluants, sans utiliser de solvant organique.

L'eau oxygénée a été retenue comme oxydant car elle présente l'avantage d'être efficace, non toxique, disponible et peu coûteuse par rapport aux oxydants conventionnels. Un catalyseur par transfert de phase, un peroxy-complexe à base de tungstène formé *in-situ*, a été utilisé puisqu'il a la particularité de transférer l'oxygène de la phase aqueuse vers la phase organique. La formation d'une émulsion huile/eau (stabilisée par le pouvoir tensioactif des acides gras) permet alors d'augmenter le contact entre les deux phases.

Une étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux a permis de choisir les meilleures conditions opératoires impliquant le système oxydant  $AO/H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  afin de favoriser la formation des produits désirés, tout en limitant les réactions compétitives (oligomérisation). Celles-ci sont les suivantes :

- un rapport molaire  $AO/H_2O_2/C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  de 1/5/0,02,
- une température de 85 °C,
- une agitation mécanique de 400 tr.min<sup>-1</sup>,
- une préparation *in-situ* du catalyseur,
- un traitement post-réactionnel à froid.

Dans ces conditions, le taux de conversion de l'acide oléique est total et les rendements en acides azélaïque et pélargonique sont respectivement de 81,5% et 86,1%.

Par rapport aux méthodes déjà décrites dans la littérature et utilisant le même système oxydant, le procédé mis au point apporte un certain nombre d'avantages :

- la réduction du nombre d'étapes,
- le développement d'un traitement post-réactionnel plus efficace,
- le recyclage du catalyseur et de la phase aqueuse.

C'est pourquoi, le procédé a fait l'objet d'un brevet français déposé par l'INPT/INRA.

De plus, le calcul des indicateurs verts a montré que le procédé se positionne favorablement en matière d'impact environnemental, par rapport à des méthodes de référence, avec une économie d'atome de 90% et un impact environnemental minimisé à 13,0, grâce à une opération de recyclage et à l'utilisation catalytique de co-oxydant.

Le même protocole a pu être appliqué avec succès à la scission oxydative de composés polyinsaturés (acide linoléique) et autres dérivés d'acides gras (oléate d'éthyle, acide ricinoléique, époxyde dérivant de l'acide oléique et composés  $\alpha$ -hydroxylés).

Afin de faciliter le recyclage du catalyseur, la transposition du procédé en catalyse supportée, a été réalisée en utilisant une résine amphiphile de type Merrifield. Nous avons vérifié que l'insertion d'un espaceur entre le support polymérique et le groupement imidazole de la résine rend les sites actifs de la résine accessibles à l'acide oléique.

Toujours en l'absence de solvant, la scission oxydative de l'acide oléique a donc été réalisée en milieu biphasique avec un taux de conversion total et des rendements en acides supérieurs à 30%.

Par ailleurs, le même système oxydatif supporté sur une résine de type Lewatit, s'est montré performant pour la synthèse d'un cétal et d'acétals, en une seule étape, à partir de l'acide oléique.

Les conditions mises au point présentent l'intérêt d'utiliser, soit l'acétone, soit des alcools, à la fois comme solvant et réactif, pour la préparation de différents acétals. Le système catalytique oxydant sert à oxyder l'acide oléique en époxyde et diol, et également, à oxyder les alcools en aldéhydes. Cette nouvelle voie de synthèse « one-pot » en catalyse hétérogène permet l'accès à un large panel de dérivés fonctionnalisés de l'acide oléique. Elle comporte des caractéristiques éco-compatibles, intéressantes pour protéger la double liaison d'un acide ou d'un ester, lors de la synthèse de composés actifs décrits dans la littérature.

\* \* \*

A l'issue de ce travail, de nombreuses perspectives se dégagent, pour approfondir les axes de recherche explorés.

- Il paraît intéressant d'appliquer le processus de scission oxydative développé à un acide gras obtenu à partir de l'huile de colza érucique, permettant l'obtention de l'acide pélargonique et de l'acide tridécanedioïque à partir des chaînes éruciques en C22:1.

Le procédé, étant désormais au point à l'échelle du laboratoire à partir d'acide oléique, il faut envisager sa transposition à une échelle pilote, c'est-à-dire procéder à un dimensionnement des installations et à l'ajustement des conditions.

- Nous pensons qu'il serait intéressant de transposer ce procédé breveté, au clivage oxydatif des triglycérides (Figure 4-33). L'intérêt est la formation de nouveaux produits, susceptibles de réagir par polymérisation.

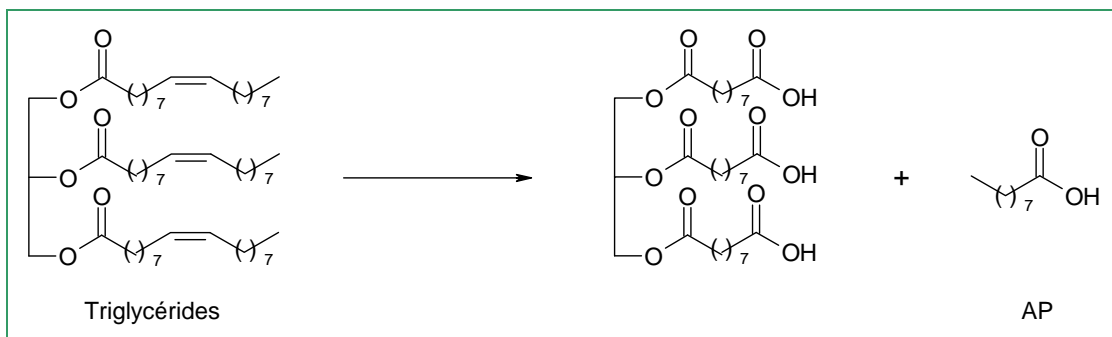


Figure 4-33 : Scission oxydative de triglycérides.

- Concernant le clivage oxydatif en catalyse supportée à l'aide des résines Merrifield, une étude plus poussée permettrait d'améliorer les rendements. D'une part, nous avons identifié que la synthèse de l'espaceur est une étape cruciale qui doit être améliorée, car elle conditionne l'efficacité des résines et l'impact environnemental du procédé global. D'autre part, un plan d'expériences pourrait permettre de définir les conditions du clivage oxydatif les plus performantes.
- Enfin, la formation d'acétals à partir de l'acide oléique mérite d'être étendue à d'autres substrats insaturés. Par exemple, les acides gras insaturés présentant une fonction hydroxylée, tels que l'acide ricinoléique, seraient des candidats intéressants. Les composés alors obtenus (présentant une fonction acétal et une fonction hydroxylé) peuvent en effet intervenir dans de nombreuses réactions de polymérisation grâce à la réactivité des fonctions alcools. La protection de la double liaison en acétal serait judicieuse puisqu'elle permettrait de contrôler la sélectivité des sites hydroxyles.

\* \* \*





A large field of sunflowers with bright yellow petals and dark brown centers, set against a background of green leaves. The word "Annexes" is written in a bold, green, serif font in the center of the image.

## **Annexes**



## Annexe A : Tests des produits pour formulations bio-détergentes

La société LOBIAL (FCPE) est une entreprise spécialisée dans la fabrication de produits d'entretien et d'hygiène écologiques. Elle est l'un des partenaires du projet Oléovision et a pour objectif d'améliorer ces formulations bio-détergentes en y incorporant les produits synthétisés par le laboratoire.

Dans cette annexe, l'efficacité détartrante d'un gel WC et dégraisseuses d'une lessive liquide intégrant l'acide pélargonique est présentée.

### A.1. Test d'efficacité d'un gel WC

L'objectif est de tester le pouvoir détartrant de l'acide pélargonique dans un gel WC. Pour cela, des tests d'efficacité détartrante ont été effectués sur les deux formulations suivantes :

- **Gel WC Végéclean** : gel WC de référence puisqu'il s'agit du produit actuellement vendu aux professionnels par la société LOBIAL.
- **Gel WC - Acide pélargonique** : gel WC en substituant une partie de l'acide citrique (1/4).

Les échantillons ont été formulés par la société LOBIAL et envoyés en test dans un laboratoire tiers à l'IRFAQ (Institut de Recherche appliquée à la Formulation, l'Analyse et la Qualitique).

#### A.1.1. Matériels et méthodes

##### A.1.1.1. Panel

Les notations sont réalisées en aveugle par un panel composé de personnes expertes dans le domaine de la chimie et l'évaluation qualitative. Ces personnes se sont engagées par la signature d'un document, à réaliser des évaluations objectives et impartiales.

##### A.1.1.2. Test de performance

Dosage : Tous les produits préalablement homogénéisés, sont utilisés purs.

Surfaces : L'efficacité détartrante est évaluée sur des éprouvettes de marbre blanc ( $\text{CaCO}_3$ , calcaire) de dimensions 3 cm x 3 cm x 2 cm. Préalablement au test, ces éprouvettes sont soigneusement rincées à l'eau de ville de dureté  $35 \text{ }^\circ\text{HF} \pm 2 \text{ }^\circ\text{HF}$  et essuyées.

Evaluation de l'efficacité détartrante :

- Objectifs : Le test consiste à mesurer l'efficacité de détartrage par détermination de la perte en masse d'éprouvettes de marbre blanc (calcaire) après la mise en contact avec le produit. La perte de masse correspond à la solubilisation de  $\text{CaCO}_3$  dans le produit.
- Méthode de test : Les éprouvettes de marbre sont conditionnées en étuve pendant 2 heures à  $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . On procède pour chaque éprouvette à une pesée sur une balance de précision à  $10^{-3}$  g près, qui donne la valeur initiale  $P_0$ . On immerge ensuite, totalement les éprouvettes durant 60 minutes dans  $50\text{ mL} \pm 0,2\text{ mL}$  de produit détartrant pur.



Les éprouvettes sont ensuite retirées de la solution, égouttées, rincées à l'eau de ville de dureté  $35\text{ °HF} \pm 2\text{ °HF}$  et essuyées sans pression par un papier cellulosique. Après un séchage de 2 heures à une température de  $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , chaque éprouvette est pesée sur la balance de précision. On note  $P_1$  la masse obtenue par pesée. Trois essais sont simultanément conduits pour le produit à tester et pour la cible. Le pourcentage d'efficacité détartrante est déterminé par la formule :

Equation A-1 :

$$\% \text{efficacité - détartrante} = \frac{P_0 - P_1}{P_0}$$

### A.1.2. Les résultats

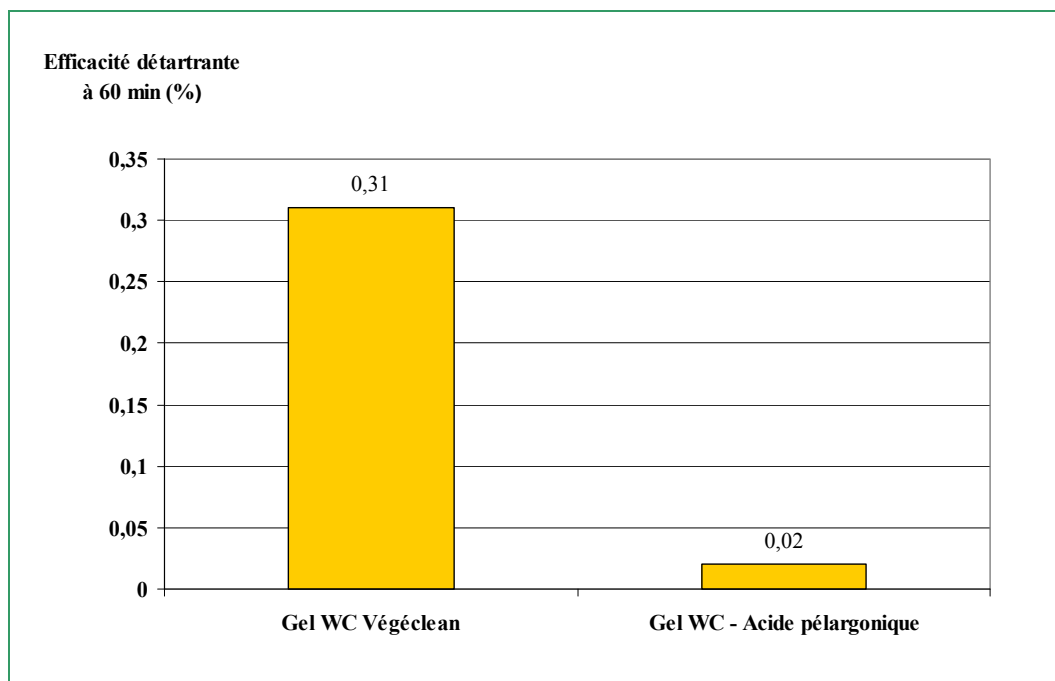
L'efficacité détartrante est exprimée en % à 60 minutes.

**Tableau A-1 :** Résultats de l'efficacité du Gel WC VEGECLEAN

Essais	$P_0$ (g)	$P_1$ (g)	Efficacité détartrante à 60 min (%)
Essai 1	42,866	42,737	0,30
Essai 2	47,385	47,238	0,31
Essai 3	42,507	42,372	0,32
		Moyenne	0,31
		Ecart type	$\pm 0,01$

**Tableau A-2** : Résultats de l'efficacité du Gel WC - Acide pélagronique

Essais	P <sub>0</sub> (g)	P <sub>1</sub> (g)	Efficacité détartrante à 60 min (%)
Essai 1	42,470	42,457	0,03
Essai 2	46,214	46,199	0,03
Essai 3	46,179 <sup>a</sup>	46,177	0,00
		Moyenne	0,02
		Ecart type	± 0,02

**Figure A-1** : Comparaison du pouvoir détartrant entre le gel WC VEGECLEAN et le gel WC (Acide pélagronique)

La proposition **Gel WC Végéclean** présente une efficacité détartrante près de 10 fois supérieure à celle de **Gel WC - Acide pélagronique**. L'acide pélagronique présente donc un moins bon pouvoir détartrant que l'acide citrique.

## A.2. Test d'efficacité d'une lessive liquide

L'objectif est de comparer les effets dégraissants de l'acide pélagronique dans une lessive liquide. Pour cela, des tests de performance dégraissante ont été effectués sur les deux formulations suivantes :

- **Lessive liquide Végéclean** : lessive liquide de référence puisqu'il s'agit du produit actuellement vendu aux professionnels par la société LOBIAL.
- **Lessive liquide - Acide pélargonique** : lessive liquide en substituant une partie des l'acide oléique par l'acide pélargonique (3%) et l'acide octanoïque (3%).

Les échantillons ont été formulés par la société LOBIAL et envoyés en test dans un laboratoire tiers à l'IRFAQ (Institut de Recherche appliquée à la Formulation, l'Analyse et la Qualitique).

## A.2.1. Matériels et méthodes

### A.2.1.1. Panel

Les notations sont réalisées en aveugle par un panel composé d'au moins deux personnes expérimentées. Cette notation est une appréciation visuelle sur chaque surface de l'efficacité du produit à tester par rapport à celle du produit témoin.

### A.2.1.2. Test de performance

Conditions d'essais : L'efficacité détergente est évaluée par la moyenne de deux cycles de lavage sur des salissures réalistes.

Pouvoir détergent : Ce test d'aptitude à l'usage des produits est basé sur l'évaluation des performances de détergence sur les salissures réalistes de type tâches enzymatiques (œuf, épinards, chocolat et moutarde) sur du tissu en coton.



**Figure A-2** : Salissures déposées sur du coton

Ces salissures sont déposées sur des bandes de tissus puis séchées à l'air libre pendant un minimum de 48 heures. Chaque bande est ensuite coupée en deux par le milieu pour obtenir des demi-tâches symétriques qui seront lavées pour une moitié par la lessive de référence, pour l'autre par le produit à tester.

Notation : A chaque surface nettoyée est attribuée une note selon l'échelle dite de Schaeffe par rapport au produit témoin.

**0 : pas de différence**

**1 : il est possible qu'il y ait une légère différence**

**2 : il est certain qu'il y a une différence visible**

**3 : il y a une grande différence, tout à fait visible**

**4 : il y a une différence considérable**

Un signe positif traduit une performance du produit meilleure que la référence, et un signe négatif traduit l'inverse.

### A.2.2. Les résultats

L'efficacité détergente de la **lessive liquide – acide pélagronique** par rapport à la **lessive liquide Végéclean** est la suivante :

**Tableau A-3 :** Résultats de l'efficacité de la lessive liquide – Acide pélagronique par rapport à la lessive liquide Végéclean

<b>Enzymatique</b>	<b>Essai 1</b>		<b>Essai 2</b>		<b>Moyenne</b>	<b>Ecart type</b>
Chocolat	2	3	3	2	<b>+2,5</b>	±0,6
Epinards	0	0	2	2	<b>+1,0</b>	±1,2
Œufs	1	0	0	0	<b>+0,3</b>	±0,5
Moutarde	0	0	0	0	<b>0,0</b>	0,0

La **lessive liquide – acide pélagronique** présente une efficacité de nettoyage sur des tâches réalistes type enzymatique significativement supérieure à celle de la **lessive liquide Végéclean**.

## Annexe B : Dosage des éléments C, H, N, W et P des résines par analyses élémentaires et ICP-OES

Tableau B-1 : Dosage des résines par ICP-OES

Résine	Contre-ion initial	Mode d'échange d'ions	Caractéristiques	%W	%P	%C	%H	%N	(W/P)	nP (mmol.g <sup>-1</sup> )	nW (mmol.g <sup>-1</sup> )	Capacité (mmol.g <sup>-1</sup> )
Amberlite IRA 900	Cl <sup>-</sup>	Q <sub>3</sub>	-	30,95	1,23	34,99	5,25	3,21	4,2	0,397	1,683	0,397
Amberlite IRA 900	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>3</sub>	-	30,76	1,20	35,26	4,8	3,72	4,3	0,387	1,673	0,387
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>3</sub>	-	32,37	1,28	34,27	4,84	3,89	4,3	0,413	1,761	0,413
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>3</sub>	Fin de 1 <sup>er</sup> cycle	33,0	1,32	33,04	4,77	3,53	4,2	0,426	1,795	0,426
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>3</sub>	Fin de 3 <sup>ème</sup> cycle	20,05	0,75	41,71	5,98	5,61	4,6	0,093	1,115	0,242
Amberlite IRA 900	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TPA	0,05 N	31,85	0,46	33,11	4,60	4,92	11,7	0,149	1,732	0,149
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TPA	0,05 N	32,23	0,48	33,46	4,67	4,90	11,3	0,155	1,753	0,155
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TPA	0,05 N, fin 1 <sup>er</sup> cycle	32,17	0,47	33,57	4,77	4,64	11,5	0,152	1,750	0,152
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TPA	0,1 N	45,69	0,66	24,06	3,30	3,22	11,7	0,213	2,485	0,213
Lewatit K7367	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TPA	0,2 N	48,21	0,69	21,85	2,96	2,88	11,8	0,223	2,622	0,223



## Annexe C : Résultats des analyses thermogravimétriques ATG-CBD

Des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (CDB) ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) sur 4 échantillons:

- Acide azélaïque (97%)
- Acide pélargonique (98%)
- Mélanges synthétisés des deux acides (AA : 30,4 %massique et AP : 23,5 %massique)

Les analyses ATG permettent de déterminer la perte de masse de l'échantillon lors d'une montée en température, à savoir la stabilité thermique. Elles sont réalisées avec une thermobalance SETARAM 92-16.18.

Les analyses CDB sont réalisées avec un calorimètre différentiel à balayage DSC 204 NETZSCH. Elles permettent d'obtenir les enthalpies de fusion, de cristallisation et de chaleurs spécifiques. Les analyses ont été effectuées sous flux d'air et sous flux d'azote.

La vitesse de chauffage est de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### C.1. Acide azélaïque

#### C.1.1. Sous oxygène

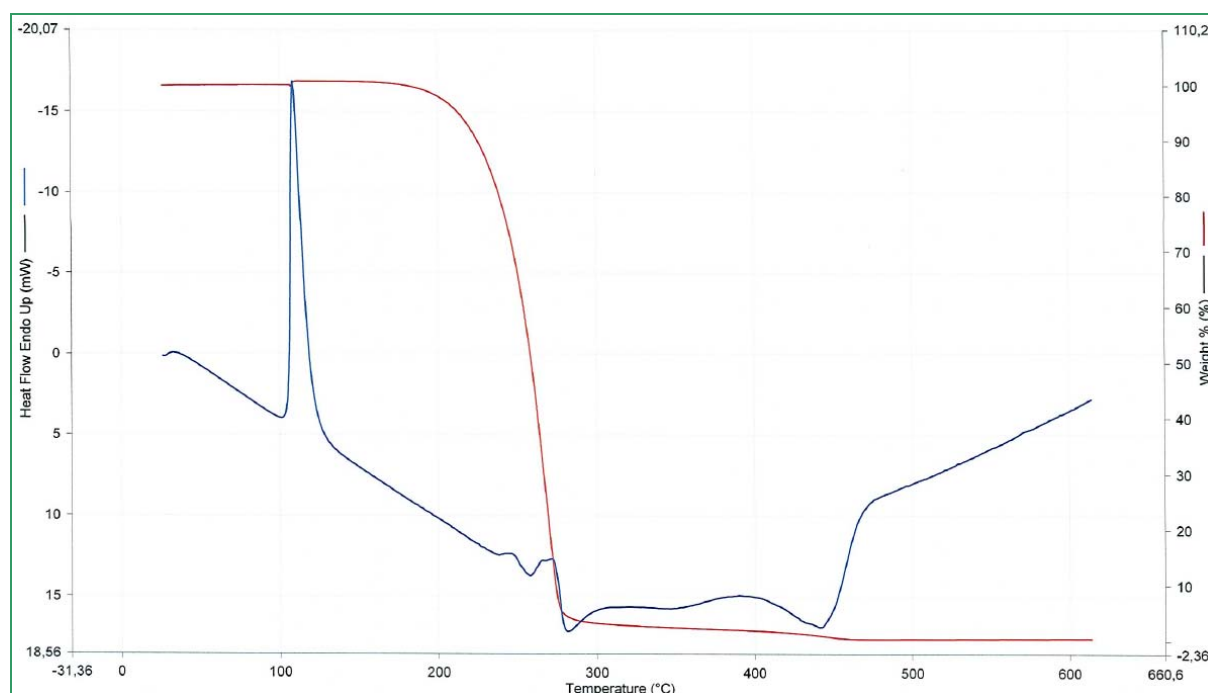


Figure C-1 : Analyses ATG de l'acide azélaïque (97%) sous oxygène.

## C.1.2. Sous azote

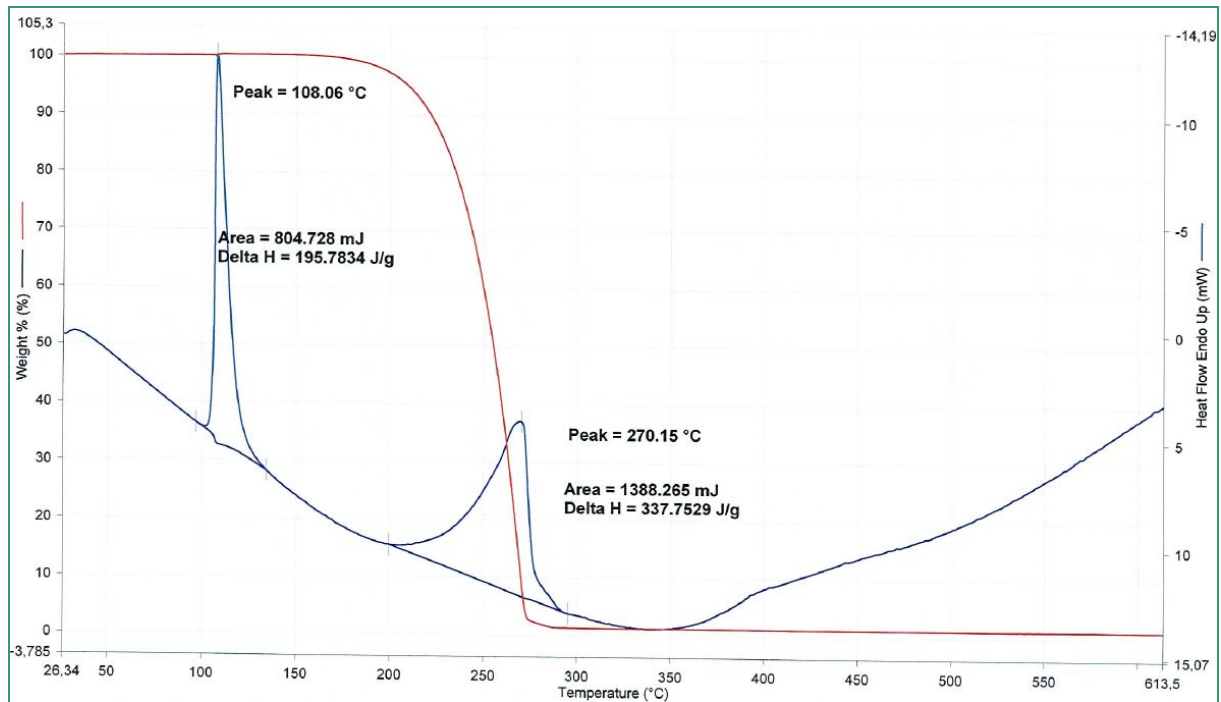


Figure C-2 : Analyses ATG de l'acide azélaïque (97%) sous azote.

Le comportement de l'échantillon (acide azélaïque) est quasiment identique sous atmosphère inerte (azote) et sous air pour les analyses ATG et CBD. Selon les analyses d'ATG, la perte de masse de l'acide azélaïque débute à 200 °C et se poursuit jusqu'à 300 °C, température à laquelle il ne subsiste que 2,4% de la masse initiale. Les courbes de CBD indiquent un pic endothermique à 108 °C correspondant à la température de fusion avec une enthalpie de fusion de 195 J.kg<sup>-1</sup>. Un second phénomène endothermique apparaît juste au-dessus du point éclair (215 °C) sous forme d'un pic à 270 °C ( $\Delta H = 337,8 \text{ J.kg}^{-1}$ ) pour la courbe sous azote. Le point d'ébullition de l'acide azélaïque étant supérieur à 500 °C sous pression atmosphérique, on en déduit qu'il est totalement dégradé vers 300 °C avant de passer en phase gaz.

## C.2. Acide pélargonique

### C.1.1. Sous air

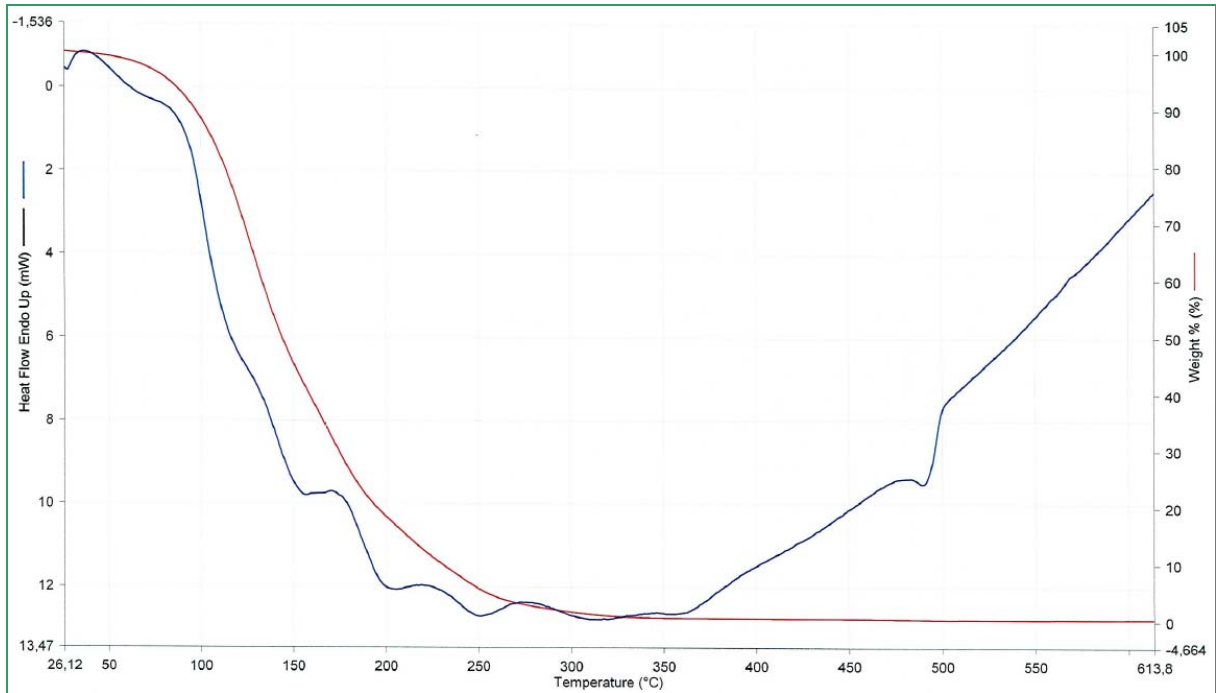


Figure C-3 : Analyses ATG de l'acide pélargonique (98%) sous air.

### C.1.2. Sous azote

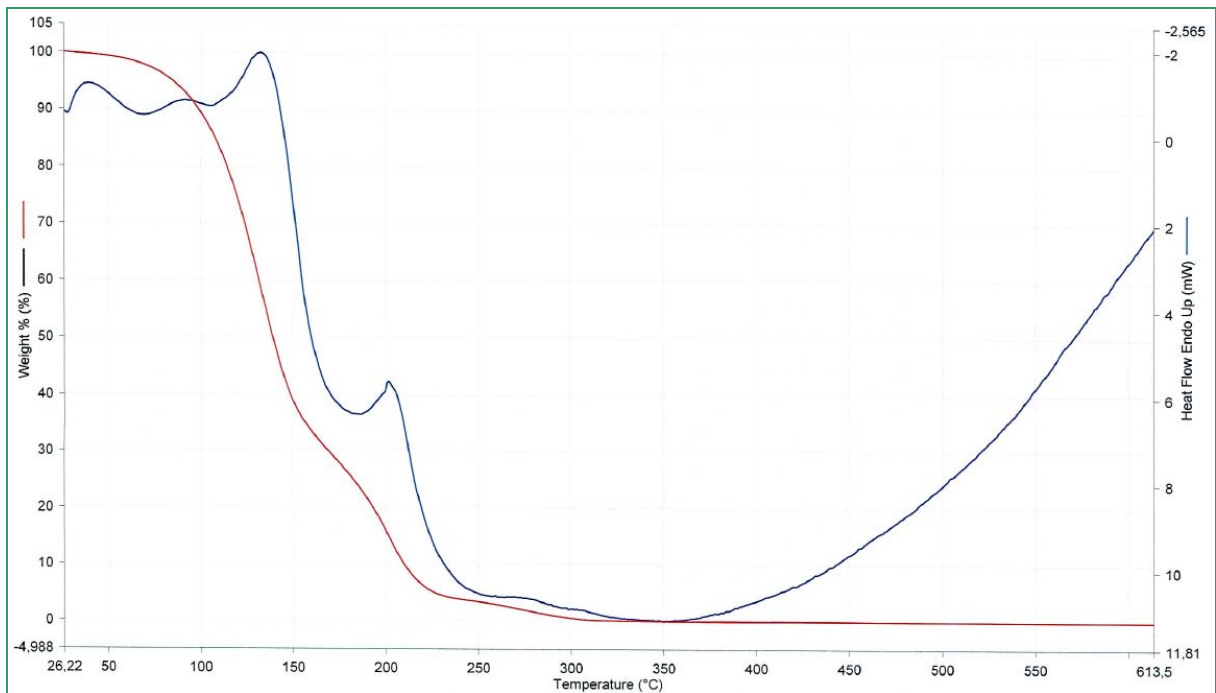


Figure C-4 : Analyses ATG de l'acide pélargonique (98%) sous azote.

Le comportement de l'échantillon (acide pélargonique) est différent sous atmosphère inerte (azote) et sous air. Selon les analyses d'ATG, l'acide pélargonique est complètement détérioré ( $\Delta m = 99,2\%$ ) à une température supérieure à 350 °C. Sous azote, la courbe de CBD indique plusieurs phénomènes endothermiques parmi lesquels la fusion à 10°C et la décomposition à 273°C. La présence d'oxygène (air) modifie les températures des phénomènes endothermiques.

## C.4. Mélange des deux acides

### C.4.1. Sous oxygène

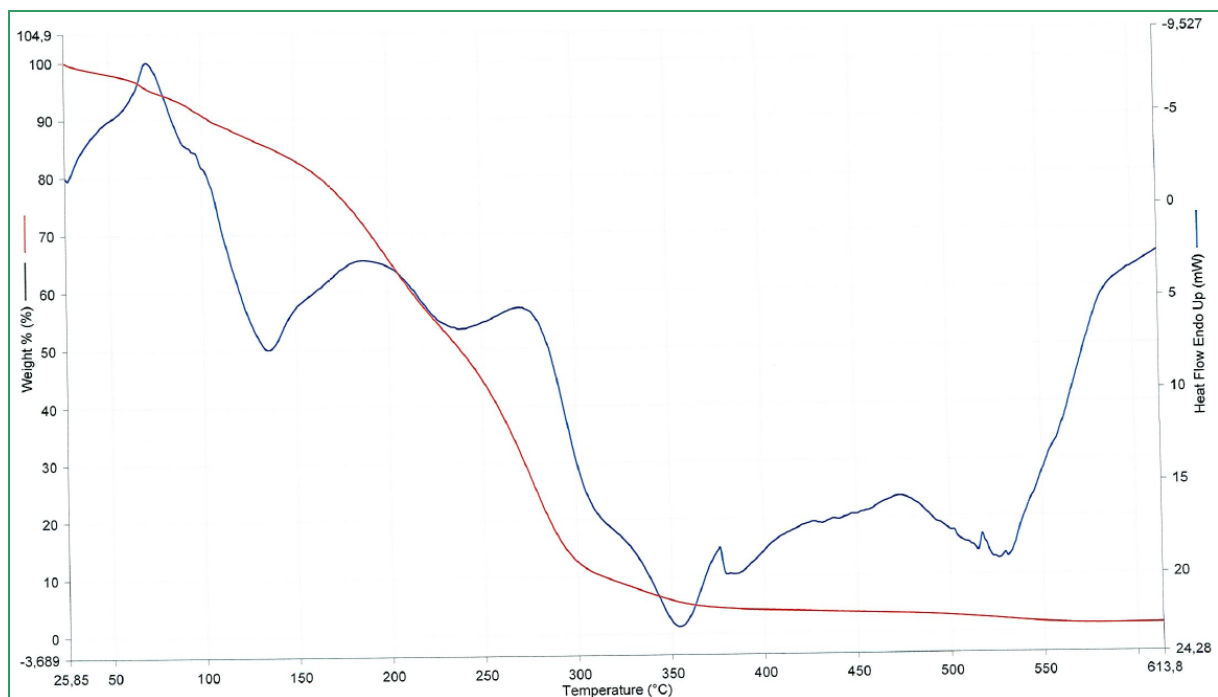
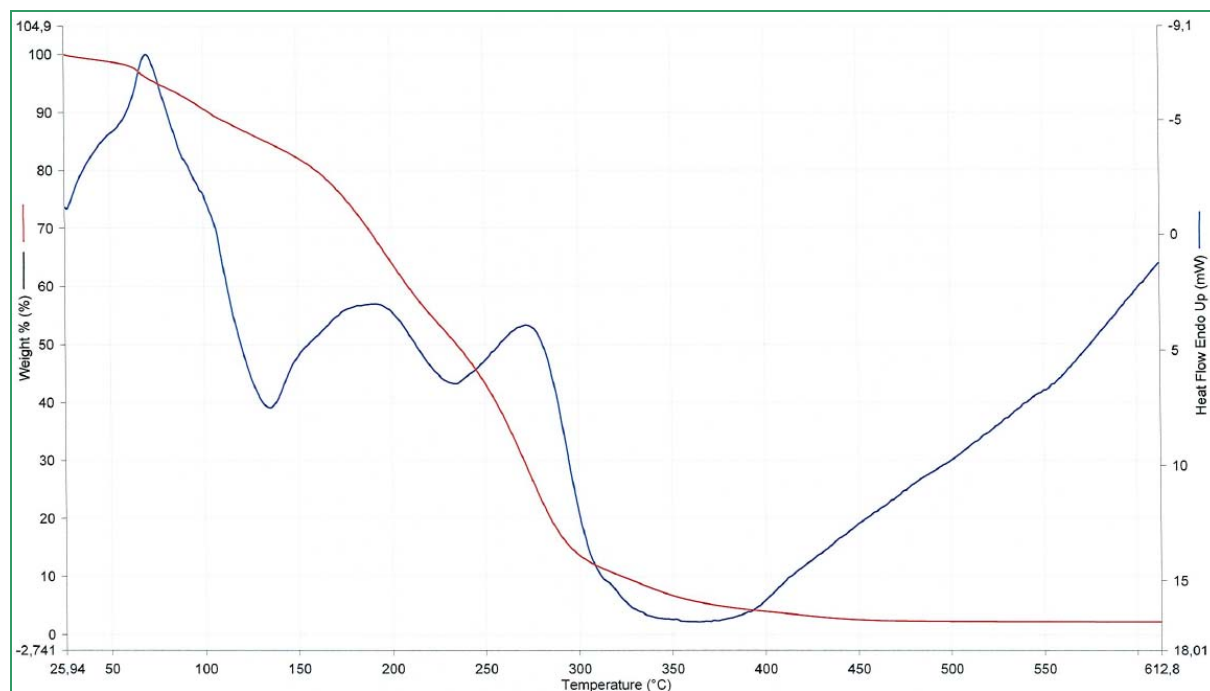


Figure C-5 : Analyses ATG du milieu réactionnel brut sous oxygène.

## C.4.1. Sous azote



**Figure C-6 :** Analyses ATG du milieu réactionnel brut sous oxygène.

L'échantillon (milieu réactionnel brut) se comporte de façon similaire sous atmosphère inerte (azote) et sous air pour les analyses ATG et CBD. Dans les deux cas, la courbe de CBD indique plusieurs phénomènes endothermiques, à 69 °C et 185 °C qui correspondent à l'acide pélargonique, à 270 °C pour la décomposition des acides azélaïque et pélargonique. Comparé aux courbes des produits purs, on observe entre 300 °C et 400 °C un phénomène endothermique supplémentaire qui pourrait correspondre à la décomposition des oligomères qui ont été détectés en spectrométrie de masse. Selon les analyses d'ATG, le mélange est complètement dégradé ( $\Delta m = 96,1\%$ ) à une température de 400 °C (valeur supérieure à celle de l'acide azélaïque et pélargonique).

\* \* \*

En conclusion, les analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (CDB) semblent confirmer la présence de quelques pourcents (~5%) d'oligomères dans le mélange d'acides synthétisés. De plus, le domaine de stabilité de l'acide azélaïque est plus étendu que celui de l'acide pélargonique.

## Annexe D : Publication

J Am Oil Chem Soc  
DOI 10.1007/s11746-012-2134-7

ORIGINAL PAPER

### New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid

Anaïs Godard · Pascale De Caro · Sophie Thiebaud-Roux ·  
Emeline Vedrenne · Zéphirin Mouloungui

Received: 15 March 2012/Revised: 24 May 2012/Accepted: 9 August 2012  
© AOCS 2012

**Abstract** Oleic acid (OA) is a renewable monounsaturated fatty acid obtained from high oleic sunflower oil. This work was focused on the oxidative scission of OA, which yields a mono-acid (pelargonic acid, PA) and a di-acid (azelaic acid, AA) through an emulsifying system. The conventional method for producing AA and PA consists of the ozonolysis of oleic acid, a process which presents numerous drawbacks. Therefore, we proposed to study a new alternative process using a green oxidant and a solvent-free system. OA was oxidized in a batch reactor with a biphasic organic-aqueous system consisting of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 %) as an oxidant and a peroxy-tungsten complex Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} as a phase-transfer catalyst/co-oxidant. Several phase-transfer catalysts were prepared in situ from tungstophosphoric acid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and different quaternary ammonium salts (Q<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>). The catalyst [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>3</sub>]{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} was found to give the best results and was chosen for the optimization of the other parameters of the process. This optimization led to a complete conversion of OA into AA and PA with high yields (>80 %) using the system OA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>3</sub>]{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (1/5/0.02 molar ratio) at 85 °C for 5 h. In addition, a new treatment was developed in order to recover the catalyst.

**Keywords** Hydrogen peroxide · Oleic acid · Oxidative cleavage · Peroxy-tungsten complex · Phase-transfer catalysis · Solvent-free reaction · Tungstophosphoric acid

#### Abbreviations

AA	Azelaic acid
EO	Ethyl oleate
FAME	Fatty acids methyl esters
LA	Linoleic acid
OA	Oleic acid
PA	Pelargonic acid
RA	Ricinoleic acid
RT	Room temperature
TBME	<i>tert</i> -Butyl methyl ether
TMSH	Trimethylsulfonium hydroxide
TPA	Tungstophosphoric acid

#### Introduction



Monounsaturated fatty acids are renewable starting materials that are particularly attractive for the chemical industry because of their low price and worldwide availability. Among them, oleic acid or *cis*-9-octadecenoic acid (OA) is a C18:1 monounsaturated fatty acid, which can be obtained from high oleic sunflower oil. This renewable resource is commonly grown in the south of France and in other Mediterranean countries. OA thus represents an interesting building block for the chemical industry [1].

The most common C=C transformations of OA are epoxidation, hydroxylation and oxidative cleavage. The oxidative scission is particularly attractive as it provides a C9 mono-acid (pelargonic acid or nonanoic acid, PA) and a

A. Godard · P. De Caro (✉) · S. Thiebaud-Roux ·  
E. Vedrenne · Z. Mouloungui  
Université de Toulouse, INPT-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle), ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France  
e-mail: Pascale.DeCaro@ensiacet.fr

A. Godard · P. De Caro · S. Thiebaud-Roux · E. Vedrenne ·  
Z. Mouloungui  
INRA, UMR 1010 CAI, 31030 Toulouse, France

Published online: 26 August 2012

 Springer 

C9 di-acid (azelaic acid or nonanedioic acid, AA). These saturated acids exhibit short and odd hydrocarbon chains that are present in very low amounts in natural resources. Their rarity is all the more problematic since these acids are very interesting starting materials for the preparation of numerous bio-based products [1, 2]. AA is, for example, converted into different esters for the preparation of polymers (Nylon 6:9), plasticizers, adhesives, solvents, biodegradable lubricants, corrosion inhibitors, and anti-acneic agent for cosmetics [1, 3, 4]. PA is an intermediate in the production of lubricants, plasticizers, perfumes, herbicides, fungicides, resins [1, 5].

Several oxidant systems have been developed to cleave the double bond of OA or methyl oleate using chromic acid, nitric acid, potassium permanganate, osmium tetroxide, peracids, periodates, or hypochlorites [6]. However, most of these conventional oxidants are not eco-friendly and the desired compounds are obtained in low yields. Another oxidant, ozone, was chosen for the large-scale production of AA and PA from OA. This reaction is very selective and gives high yields, but it also presents numerous economical and environmental drawbacks (energy and oxidant consumption, toxicity, explosion hazard) [7].

In this context, the aim of this work was to propose a new alternative process using a greener and safer oxidant system, such as hydrogen peroxide, as it produces only water as a waste product [8]. We thus decided to develop new conditions combining its use with a phase-transfer catalyst, which would enhance the contact between the organic substrate and the hydrophilic oxidant. Several phase-transfer catalysts were prepared in situ from tungstophosphoric acid, hydrogen peroxide and different quaternary ammonium salts ( $Q^+$ ,  $Cl^-$ ). The resulting catalysts are peroxo-tungsten complexes  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  that are thought to act as co-oxidants [1]. The peroxo anion is the active ionic species able to transfer oxygen to the organic phase thanks to its association with a lipophilic cation.

To our knowledge, a triphasic system OA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}, without any organic solvent, had already been used to epoxidize the double bond of OA [6, 9] but less to perform its cleavage [1, 10, 11, 17]. This system was a strategic choice in order to develop a green process, as no organic solvent is used for the reaction itself and only benign wastes are obtained (if the workup solvent is recycled). Furthermore, others novelties of this work are the use of a couple of ammonium quaternary salts ( $[n-Bu_4N]^+$ ,  $X^-$ ;  $[(n-C_8H_{17})_4N]^+$ ,  $X^-$ ) which have never been tested for the cleavage of OA with the selected system, and the development of a more efficient workup in order to improve the yields and recycle the catalyst.

The influence of various parameters was investigated, and the reaction conditions were optimized to obtain a complete conversion and high yields.

## Experimental Procedures

### Materials and Reagents

High oleic sunflower oil was purchased from Itegr (Pessac, France). Aqueous hydrogen peroxide (aqueous solution, 30 %), tungstophosphoric acid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, TPA, reagent grade), linoleic acid (LA, w/w 62.0 %), formic acid (97–98 %), Aliquat® 336, cetylpyridinium chloride monohydrate, tetrabutylammonium chloride (≥97 %), tetrabutylammonium bromide (99 %), potassium iodide (99 %), ethyl acetate (technical grade) and *tert*-butyl methyl ether (TBME, reagent grade) were purchased from Sigma Aldrich Co. Ammonium heptamolybdate tetrahydrate and sulfuric acid solution (4 N) were provided from VWR. *Candida cylindracea* lipase, trimethylsulfonium hydroxide (TMSH) and sodium thiosulfate solution (0, 1 N) were respectively purchased from Lyven, Macherey-Nagel and Fluka.

### Hydrolysis of High Oleic Sunflower Oil

High oleic sunflower oil (22.5 kg) was hydrolyzed using *Candida cylindracea* lipase in distilled water (20.1 kg) under stirring at 40 °C for 5 h [12]. The fatty acid composition of the hydrolysate was determined by GLC (w/w): 87.6 % oleic acid, 4.7 % linoleic acid, 3.5 % palmitic acid, 3.1 % stearic acid, 0.2 % capric acid and 0.9 % of others fatty acids. It was used as the source of oleic acid for all experiments.

### Synthesis of Peroxo-Tungsten Catalytic Complexes

TPA was pre-treated with hydrogen peroxide to form the peroxo-tungsten catalytic complex. Two methods were tested.

Method a: Catalytic complexes were synthesized prior to the reaction according to a known procedure [10].

Method b: An in-situ protocol was developed for our study. A solution ammonium quaternary salt (3.6 mmol) in water (2 mL) was added dropwise to OA in a three-necked flask. A pre-stirred solution (30 min at room temperature, RT) of a 30 % aqueous solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 mL, 325.0 mmol) and H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O (TPA, 4 g, 1.2 mmol) in water (5 mL) was then added dropwise.

The following peroxo-tungsten catalytic complexes A, B, C, D were formed in situ:

- A:  $[n-Bu_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$
- B:  $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$
- C:  $[MeN(n-C_8H_{17})_3]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$
- D:  $[(n-C_8H_{17})_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$

### Oxidative Cleavage of Oleic Acid

Typically, a 250-mL, three-necked, round-bottom flask was charged with 21 g (65.0 mmol) of OA and the catalyst A, B, C or D (1.2 mmol). This reactor was equipped with a condenser, a mechanical stirrer and a thermocouple. The reaction medium was heated at 60 °C and a 30 % aqueous solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325.0 mmol) was added dropwise over 5 min. The reaction mixture was then heated at 85 °C while stirring (400 rpm). After 5 h, this mixture was allowed to cool down to room temperature. The pH was adjusted to 1 with an aqueous hydrochloric acid solution (4 N). A green ethyl acetate solvent (which can be bio-sourced) (100 mL) was then added and the reaction mixture was cooled to the desired temperature ( $T < 4$  °C or RT). For catalysts A and B, the white precipitate was filtered and washed with ethyl acetate (50 mL). The organic and aqueous layers were separated in a 500-mL separating funnel. The aqueous phase was extracted twice with ethyl acetate (100 mL). The combined organic layers were dried with anhydrous sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and evaporated under reduced pressure. Fatty acids were obtained and analyzed without a further purification of the crude material.

### Epoxidation of Oleic Acid

The epoxide (9,10-epoxyoctadecanoic acid) was prepared from OA (71.0 mmol) in freshly made performic acid, according to a known protocol [13]. The reaction proceeded at RT for 3 h (400 rpm). The 9,10-epoxyoctadecanoic acid was obtained as a colorless and powdery solid in 72 % yield (purity of 65 %, 51.0 mmol).

### Analytical Techniques

The collected samples were analyzed and quantified by gas chromatography on a Varian instrument coupled to a flame ionization detector (FID). The silica capillary column (CP for FAME fused silica WCOT, 50 m, 0.25 mm, 0.25 μm) was purchased from Varian (USA). The carrier gas was helium (Air Liquide, France) at a pressure of 1.03 bar at the head of the column. Injector and detector temperatures were 250 °C. The temperature in the oven was held at 100 °C for 5 min, then ramped to 180 °C at 5 °C min<sup>-1</sup> for 10 min and finally increased to 250 °C at 10 °C min<sup>-1</sup> for 5 min (held 43 min).

All samples (10 mg mL<sup>-1</sup> dissolved in TBME, 50 μL) were converted to FAME with TMSH (50 μL). Pentadecanoic acid was added as the internal standard (2 mg mL<sup>-1</sup>).

This analytical procedure allowed us to calculate the conversion of OA ( $\chi_{OA}$ ), the yields of azelaic acid ( $Y_{AA}$ ),

pelargonic acid ( $Y_{PA}$ ) and of some intermediate products, such as aldehydes (nonanal and 9-oxo-nonanoic acid) and epoxide (9,10-epoxyoctadecanoic acid).

The structures of the resulting compounds were identified by FT-IR spectroscopy (PerkinElmer), ammonia chemical ionization mass spectrometry (MS), <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR (Bruker).

### Titration of Hydrogen Peroxide

The hydrogen peroxide amount was titrated with an iodometric method. The aqueous solution containing hydrogen peroxide (1 mL) was diluted with 100 mL of distilled water, 30 mL of sulfuric acid (4 N), 35 mL of potassium iodide (100 g L<sup>-1</sup>), 1 mL ammonium molybdate (5 g L<sup>-1</sup>). The diiodine (I<sub>2</sub>) formed was titrated with a sodium thio-sulfate solution (0.1 N).

## Results and Discussion

### Effects of the Type of Catalyst/Co-oxidant

In order to gain more insight into the oxidative cleavage of OA using the Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, the influence of the nature of the catalyst was first studied.

A blank experiment, without any catalyst, gave a mediocre conversion of OA and low AA and PA yields (Table 1). GLC analysis confirmed the presence of known intermediate products [10] such as the aldehydes or the diol and the epoxide formed on the double bond of OA:OA was partially oxidized but not to the desired products, showing that a catalyst is needed for this oxidative reaction.

A substrate/oxidant/catalyst molar ratio of 1/5/0.02 was then chosen for the other experiments. The peroxo-tungsten complex Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} was formed using a quaternary ammonium salt (Q<sup>+</sup>, X<sup>-</sup>), TPA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, following the protocol described in the experimental procedures (method b). Four quaternary ammonium cations Q<sup>+</sup> were tested in order to form various peroxo-tungsten complexes with hydrogen peroxide: *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (a), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sup>+</sup> (b), MeN(*n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (c), (*n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (d).

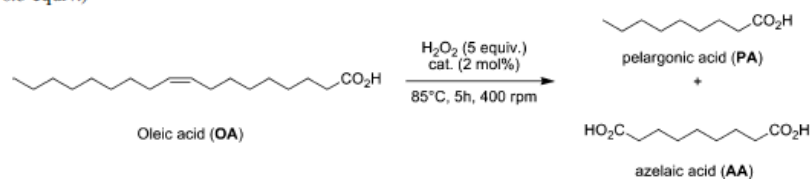
The addition of catalyst Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} led to the complete conversion of OA, for all the tested catalysts. This demonstrated that the catalyst is required to transfer the oxygen of the hydrogen peroxide to the substrate. In fact, the peroxo anion is the active ionic species able to transfer oxygen to the organic phase thanks to its association with a lipophilic cation. Then, in the aqueous phase, the catalyst (thus under the oxo form) was reoxidized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into the peroxo form [1].

Furthermore, among those experiments, catalyst B gave the best yields. This can be explained by the formation of an



**Table 1** Activity of different catalytic peroxy complexes, obtained from  $Q^+$ ,  $X^-$  and TPA, on the oxidative cleavage of OA

Catalyst	Catalyst preparation method	$X^-$	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{PA}$ (%)
–	b	–	38.1	1.8	2.2
A	b	$Cl^-$	100.0	77.6	80.9
A	a	$Cl^-$	100.0	52.0	57.1
A	b	$Br^-$	100.0	71.8	76.2
B	b	$Cl^-$	100.0	81.5	86.1
B	a	$Cl^-$	100.0	70.2	75.1
B	a*	$Cl^-$	100.0	68.0	73.3
C	b	$Cl^-$	100.0	75.7	80.7
D	b	$Cl^-$	100.0	73.2	76.5

\*  $H_2O_2$  (420 mmol, 6.5 equiv.)

observable emulsion during the reaction. The total interface area is more important with this catalyst, as it allows the interfacial tension to be lowered. Moreover, the emulsion is stabilized by the presence of fatty acids as described as surfactants [5]. The medium thus emulsified, favors the contact at the interface between the reactants in the organic phase and the oxidant in the aqueous phase. The quaternary ammonium cation of catalyst B, which is very accessible because of the planar geometry of the pyridinium scaffold, efficiently transfers the peroxy anion to the organic phase [14].

The influence of the counter-ions was then investigated by the substitution of the chlorine atom by bromine for catalyst A. AA and PA yields were lower (4–6 %) using the bromide-based catalyst. Indeed, the higher reducing power of the bromide salts compared to the chloride can generate the partial decomposition of the peroxy–tungsten complex according to the following reaction:  $W_2O_5 + 2Br^- + 2H^+ \rightarrow Br_2 + 2WO_2 + H_2O$  [10].

#### Effects of the Catalyst Preparation

Peroxy–tungsten complexes can be either synthesized prior to the reaction [10] (method a) or in situ with a solvent for the epoxidation [15]. In this study, the peroxy–tungsten complex was formed in situ but without any organic solvent, which, to our knowledge, has never been described for such a cleavage reaction (method b). Different protocols (methods a, a\*, b) were compared using catalysts A and B (Table 1). In all cases, a large excess of  $H_2O_2$  was used as it has already been described that a catalytic or thermal decomposition of  $H_2O_2$  occurs [1].

Compared to methods a and a\*, yields of AA and PA were considerably increased with the in-situ formation of the peroxy–tungsten complex (method b). Several experiments were run to understand those results. First, the amount of  $H_2O_2$  needed for the preparation of the catalyst using method a was determined by the  $H_2O_2$  titration left in the aqueous filtrate: 120 mmol for 1.2 mmol of prepared catalyst. With method b, a total amount of 650 mmol ( $325 + 325$  mmol) of  $H_2O_2$  is added to the reaction mixture. The oxidant left at the end of the reaction was determined by titration and was 110 mmol. As 120 mmol should be needed to form the catalyst (as in method a), it means that 420 mmol (6.5 equiv.) was consumed during the intrinsic oxidation (oxidant consumption: 80 %). Method a\* which uses the same amount of  $H_2O_2$  that method b did not improve yields of AA and PA. Therefore, the efficiency of the in situ method comes from the method of preparation of the catalyst.

#### Effects of the Reaction Temperature

The influence of the reaction temperature was then studied for the three peroxy catalysts A, B and C (Table 2).

For catalysts A and B, the reaction was found to be optimal between 85 and 90 °C, whereas, for the catalyst C, it was between 90 and 95 °C. At a lower temperature (65 °C), there was still some starting OA, even after 5 h of reaction and a significant amount of intermediate products was found: epoxide (1.9 %), diol (<2 %) and aldehydes (14 %) along with a minor amount of non-quantified compounds. Raising the temperature above 90–95 °C

**Table 2** Effect of the reaction temperature on the oxidative cleavage of OA with A, B and C

Catalyst	Temperature (°C)	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{PA}$ (%)
A	75	100.0	59.2	66.5
A	85	100.0	77.6	80.9
A	95	99.5	65.8	73.3
B	65	96.6	40.8	44.2
B	75	100.0	66.8	71.1
B	85	100.0	81.5	86.1
B	95	100.0	77.6	80.2
B	105	99.3	60.9	60.5
C	75	100.0	69.2	74.8
C	85	100.0	75.7	80.7
C	95	99.8	78.5	82.0
C	105	100.0	71.5	76.1
C	115	100.0	72.8	77.2

Reaction conditions: OA (65.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325.0 mmol, 30 %), catalyst (1.2 mmol), 5 h, 400 rpm

generated a decrease in the desired products yields. This behavior is likely due to either the degradation of hydrogen peroxide at high temperature or the oligomerization of the expected acids. MS analysis confirmed the second hypothesis, as compounds exhibiting high molecular weights were detected in the crude reaction mixture ( $m/z = 332, 376, 587$  and  $761$ ). The oligomerization was already observed but the masses obtained did not correspond to identified oligomers in the literature [16].

An optimal temperature of 85 °C was thus chosen for the rest of the study, associated with the catalyst B which gave the best results.

#### Effects of the Catalyst Load

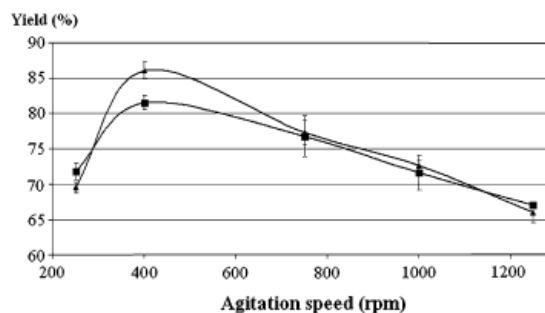
To pursue the investigation of the process, we then studied the effect of the amount of catalyst on the yields. Experiments using a catalyst concentration over a range of 1–4 mol% were carried out at 85 °C with an OA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar ratio of 1/5.

Table 3 shows that a catalyst concentration of 2 mol% gave the best results. Noteworthy, at higher concentrations,

**Table 3** Effects of the catalyst load on the oxidative cleavage of OA with the catalyst B

Catalyst load (mol%)	$\chi_{OA}$ (%)	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{PA}$ (%)	Aldehyde (%)	Epoxide (%)
1	100.0	69.3	68.3	1.6	0.8
2	100.0	81.5	86.1	1.6	1.6
4	100.0	70.9	62.3	0.0	1.1

Reaction conditions: OA (65.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325.0 mmol, 30 %), 85 °C, 5 h, 400 rpm

**Fig. 1** Effects of the agitation speed on the oxidative cleavage of OA with the catalyst B.  $Y_{AA}$  (filled rectangles),  $Y_{PA}$  (filled triangles)

the yields of AA, PA and intermediate products decreased. For example, there was no aldehyde left using 4 mol% of catalyst. Besides, the presence of oligomers was detected with MS analyzes ( $m/z = 332, 689$  and  $861$ ).

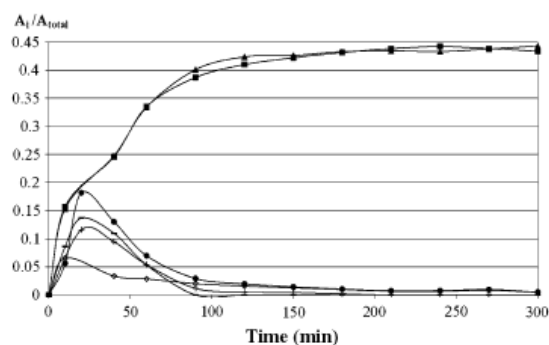
#### Effects of the Mechanical Stirring Speed

The effect of the stirring speed on the oxidative cleavage at OA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (1/5/0.02, by mol) was studied by varying the number of revolutions per minutes (rpm) of the mechanical agitation (Fig. 1).

The optimal speed agitation appeared to be around 400 rpm. Above this speed, a decrease in the acid yields was observed. This could be explained by the introduction of air bubbles in the media, which tends to decrease the contact of the substrate/oxidant. The observation of the increase of reaction volume with the agitation illustrated this hypothesis. An agitation speed of 400 rpm was kept for the rest of the study, as a stable emulsion, favoring the active species transfer at the interface during the reaction, was obtained along with a quite fast decantation afterwards.

#### Kinetic Investigation

A kinetic investigation was then performed to complete this study, using the optimized conditions. Samples of the reaction media were taken at various times and analyzed by GL C. The evolution in time of desired products (AA, PA) and intermediate products (epoxide, diol, aldehydes) was studied (Fig. 2). The sample, taken 10 min after the end of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, showed that OA was almost totally consumed, confirming that the peroxy anion is efficiently transferred. Intermediates (epoxide, diol, aldehydes) were rapidly formed but disappeared slightly slower with time, which could explain the little shoulder on the AA and PA formation curves (between 20 and 60 min). Noteworthy, the maximum amounts of diol and aldehydes were obtained after the



**Fig. 2** Relative areas evolution with time using OA (65.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325.0 mmol, 30 %), catalyst B (1.2 mmol), 85 °C, 400 rpm.  $A_{AA}/A_{total}$  (filled rectangles),  $A_{PA}/A_{total}$  (filled triangles),  $A_{epoxide}/A_{total}$  (open diamonds),  $A_{diol}/A_{total}$  (filled circles),  $A_{nonanoic}/A_{total}$  (—),  $A_{9\text{-oxo-nonanoic acid}}/A_{total}$  (+). The end of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition was considered as time 0

maximum amount of epoxide, which thus appears to be the first intermediate of the intrinsic oxidation reaction.

In the literature, different pathways have been described for the oxidative scission of oleic acid or of the methyl ester (comprising one to four steps) [2, 11]. In our case, this study clarified the mechanism: OA was oxidized to the epoxide form, followed by the ring opening and the oxidative cleavage. Thus, the species presented in the organic phase were OA, epoxide, diol, aldehydes, AA and PA.

#### Influence of the Treatment

In the previous papers reporting the use of catalysts A, B and C, the extraction solvents used appeared to be harmful (dichloromethane [10, 17] or diethyl ether [1, 9, 18]). In contrast, ethyl acetate, which has already been used with an other oxidant system [19], is safer and was thus chosen for the optimization of the treatment after the oxidative cleavage reaction. Two protocols with ethyl acetate were tested: one at room temperature and the other one at a temperature below 4 °C by cooling the reaction mixture in an ice bath (Table 4).

The extractions performed at low temperature gave better results, with an increase in the yields of 5–7 %. Indeed, it is well-known that the acids formed are partially soluble in water, especially the di-acid (AA) (2.4 g L<sup>-1</sup> at 20 °C) [20]. Cooling the crude reaction mixture allowed their solubility in water to decrease and finally to get a better extraction of the organic molecules from the aqueous phase.

In addition, solubility tests of freshly prepared catalysts A and B were carried out and proved that at low temperatures (below 4 °C); catalysts A and B were almost insoluble either in water or in ethyl acetate. After a low temperature treatment, a filtration yields a recovery of

**Table 4** Effects of catalyst preparation and temperature treatment on the oxidative cleavage of OA

Catalyst	Catalyst preparation method	Treatment temperature	$Y_{AA}$ (%)	$Y_{PA}$ (%)
A	b	RT	72.9	73.9
A	b	Ice bath	77.6	80.9
B	b	RT	71.8	70.9
B	b	Ice bath	81.5	86.1
C	b	RT	71.3	77.2
C	b	Ice bath	75.7	80.7

Reaction conditions: OA (65.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (325.0 mmol, 30 %), catalyst (1.2 mmol), 85 °C, 5 h, 400 rpm

35 % mol of B. In order to have an efficient recycling for the catalyst B, both the solid catalyst and the entire aqueous phase needed to be reused to obtained good yields (74.1 % of AA and 68.9 % of PA). The catalyst B has probably evolved but it is still active under its new form in the aqueous phase. This result is very interesting in terms of sustainable chemistry (limitation of effluent wastes) and for cost reduction (recovery).

#### Generalization of the Oxidative Scission to Other Substrates

Finally, the oxidative scission conditions were applied to four other substrates (Table 5; Fig. 3).

The first substrate, 9,10-epoxyoctadecanoic acid, is an epoxide. AA and PA were obtained in excellent yields (respectively 87.3 and 86.5 %) using our optimized conditions. To our knowledge, this is the first example of an epoxide cleavage using this oxidative system. These results

**Table 5** Oxidative cleavage of fatty substrates

Catalyst	Substrate	Conversion (%)	Mono-acid (%)	Di-acid (%)
B <sup>a</sup>	LA	100.0	47.7	41.0 <sup>c</sup>
B <sup>b</sup>	LA	100.0	60.7	49.8 <sup>c</sup>
B <sup>d</sup>	Epoxide	98.9	87.3	86.5
B <sup>e</sup>	RA	99.9	60.8	83.2
B <sup>a</sup>	EO	99.9	62.3	68.6

Reaction conditions

<sup>a</sup> Substrate (60 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350 mmol, 5.8 equiv., 30 %), catalyst (1.2 mmol, 2 mol%)

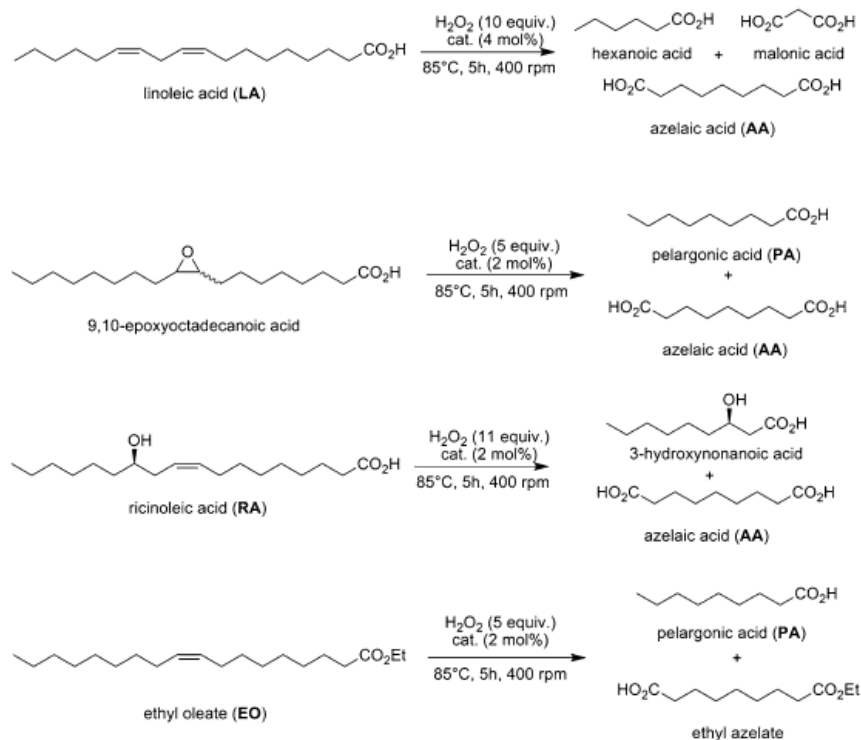
<sup>b</sup> LA (22 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (220 mmol, 10.0 equiv., 30 %), catalyst (0.9 mmol, 4 mol%)

<sup>c</sup> The di-acid is exclusively AA as malonic acid is soluble in water (solubility at 20 °C: 73 g L<sup>-1</sup>)

<sup>d</sup> Epoxide (51 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (255 mmol, 5 equiv., 30 %), catalyst (1.2 mmol, 2 mol%)

<sup>e</sup> RA (14 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (163 mmol, 30 %), catalyst (2 mol%)

**Fig. 3** Extension of the oxidative cleavage to other substrates



showed that the epoxide derivative is one of the intermediates of the oxidative cleavage of double bonds.

Our second choice was linoleic acid (*cis*-9, *cis*-12 octadecadienoic acid, LA). Indeed, this acid bears two double bonds which can be cleaved leading to two diacids, azelaic and malonic acid and a monoacid, hexanoic acid. Good yields were obtained, thanks to the use of a double amount of hydrogen peroxide and catalyst, to cleave both of the double bonds of LA.

The following substrate was ricinoleic acid ((9*Z*,12*R*)-12-hydroxyoctadec-9-enoic acid, RA). This fatty acid, obtained from the castor oil, contains a hydroxyl on the hydrocarbon chain. It is interesting to note that the hydroxyl was mainly conserved: 3-hydroxynonanoic acid and azelaic acid were obtained in good yields (respectively 83.2 and 60.8 %) [21].

The last substrate was not an acid but a fatty acid ester: ethyl oleate (EO). The cleavage was successfully achieved with 62.3 % of mono-methyl azelate and 68.9 % of PA. The process could be extended to other fatty acid esters derivatives.

## Conclusion

This study revealed that the oxidative cleavage of OA was successfully achieved using a catalytic amount of

peroxo-tungsten complex  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , in the presence of hydrogen peroxide as an oxidant and without any organic solvent. The emulsifying system promoted the OA reactivity in a biphasic medium through the transfer of the active peroxo-tungsten complex. The surfactant power of fatty acids contributed to the stability of the emulsion. The study of the mechanism showed the successive formation of intermediate products (epoxides, diol, aldehydes).

It was proved that the catalytic activity of  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  depends on the type and the lipophilicity of the associated quaternary ammonium salt  $\text{Q}^+$ ,  $\text{X}^-$ . The study of several parameters allowed us to provide optimized conditions for the oxidative scission. Thus, high AA and PA yields were obtained at 85 °C for 5 h with an OA/ $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  molar ratio of 1/5/0.02 associated with an in-situ protocol for the preparation of the catalyst. This in-situ protocol allows us to limit the loss of matter and the catalyst can be efficiently recovered thanks to a treatment at low temperature. Finally, this new process was generalized for the use of other starting acids, demonstrating that these conditions can be used to cleave several double bonds and even epoxides. This clean process could be easily extended to other fatty acids derivatives in order to obtain new short carbon chains for bio-based products.

**Acknowledgments** This work was carried out as part of the project Oléovision which is a program FUI (FUI-AAP7-OLEOVISION) financed by the Région Midi-Pyrénées in France thanks to the Conseil regional, the FEDER and the Minister of Industry.

## References

- Turnwald SE, Lorier MA, Wright LJ, Mucalo MR (1998) Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis. *J Mater Sci Lett* 17(15):1305–1307
- Köckritz A, Blumenstein M, Martin A (2010) Catalytic cleavage of methyl oleate or oleic acid. *Eur J Lipid Sci Technol* 112(1):58–63
- Telos SRL, Bader S, Masiello S (1999) Cosmetic composition containing azelaic acid. WO Patent 9,917,714
- Sefton J (2001) Method and composition for treating acne. US Patent 6,262,117
- Noureddini H, Rempe ML (1996) Pelargonic acid in enhanced oil recovery. *J Am Oil Chem Soc* 73(7):937–941
- Köckritz A, Martin A (2008) Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 110(9):812–824
- Zaldman B, Kisilev A, Sasson Y, Garti N (1998) Double bond oxidation of unsaturated fatty acids. *J Am Oil Chem Soc* 65(4):611–615
- Sato K (1998) Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30 % hydrogen peroxide under organic solvent and halogen-free conditions. *Tetrahedron* 57(13):2469–2476
- Pai ZP, Khlebnikova TB, Matsat YV, Parmon VN (2009) Catalytic oxidation of fatty acids. I. Epoxidation of unsaturated fatty acids. *React Kinet Catal Lett* 98(1):1–8
- Pai ZP, Tolstikov AG, Berdnikova PV, Kustova GN, Khlebnikova TB, Selivanova NV, Shangina AB, Kostrovskii VG (2005) Catalytic oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide in a two-phase system giving mono and dicarboxylic acids. *Russ Chem Bull* 54(8):1847–1854
- Köckritz A, Martin A (2011) Synthesis of azelaic acid from vegetable oil-based feedstocks. *Eur J Lipid Sci Technol* 113(1):83–91
- Mouloungui Z., Melching E. (2004). Process for preparation of fatty acids by in situ hydrolysis of the lipids contained in seeds of a plant. FR Patent 2,843,970
- Salimon J, Salih N (2009) Oleic acid diesters: synthesis, characterization and low temperature properties. *Eur J Sci Res* 32(2):216–222
- Starks CM, Liotta CL, Halpem M (1994) Phase-transfer catalysis: fundamentals, applications and industrial perspectives, phase-transfer catalysts, 1st edn. Chapman and Hall, London
- Timofeeva MN, Pai ZP, Tolstikov AG, Kustova GN, Selivanova NV, Berdnikova PV, Brylyakov KP, Shangina AB, Utkin VA (2003) Epoxidation of cycloolefins with hydrogen peroxide in the presence of heteropoly acids combined with phase transfer catalyst. *Russ Chem Bull* 52(2):480–486
- Kozhevnikov IV, Mulder GP, Steverink-de Zoete MC, Oostwal MG (1998) Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxo phosphotungstate in a two-phase system. *J Mol Cat A: Chem* 134(1–3):223–228
- Venturello C, D'Aloisio R (1988) Quaternary ammonium tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3–) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *J Org Chem* 53(7):1553–1557
- Antonelli E, D'Aloisio R, Gambaro M, Fiorani T, Venturello C (1998) Efficient oxidative cleavage of olefins to carboxylic acids with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3–) under two-phase conditions. synthetic aspects and investigation of the reaction course. *J Org Chem* 63(21):7190–7206
- Zimmermann F, Meux E, Mieloszynski J-L, Lecuire J-M, Ogeta N (2005) Ruthenium catalysed oxidation without  $\text{CCl}_4$  of oleic acid, other monoenoic fatty acids and alkene. *Tetrahedron Lett* 46:3201–3203
- Johnson RW (1989) Fatty acids in industry: processes, properties, derivatives, applications. Dibasic fatty acids. Marcel Dekker, New York
- As Pai et al. mentioned, the secondary alcohol functionality is less reactive than the primary alcohol functionality [9, 10]

## Liste des figures

Figure 1-1 : Scission oxydative de l'acide oléique.....	18
Figure 1-2 : Mycomycine ou acide (3E,5Z)-trideca-3,5,7,8-tétraène-10,12-diynoïque. ....	25
Figure 1-3 : Température fusion des monoacides carboxyliques linéaires <sup>[9, 10]</sup> .....	27
Figure 1-4 : Température de fusion des diacides carboxyliques linéaires <sup>[11, 12]</sup> .....	27
Figure 1-5 : Liaisons hydrogènes entre deux groupements carboxyles <sup>[12]</sup> .....	28
Figure 1-6 : Structure des couches du diacide à 8 atomes de carbone <sup>[12]</sup> .....	28
Figure 1-7 : Structure des couches de la forme $\alpha$ du diacide à 7 atomes de carbone <sup>[12]</sup> .....	29
Figure 1-8 : Structure des couches de la forme $\beta$ du diacide à 7 atomes de carbone <sup>[12]</sup> .....	29
Figure 1-9 : Densité des acides carboxyliques <sup>[13]</sup> .....	30
Figure 1-10 : Densité des diacides linéaires <sup>[12]</sup> .....	30
Figure 1-11 : Température d'ébullition des monoacides carboxyliques linéaires.....	31
Figure 1-12 : Pression de vapeur des acides linéaires <sup>[16]</sup> .....	32
Figure 1-13 : Pression de vapeur des diacides linéaires <sup>[17]</sup> .....	32
Figure 1-14 : Toxicité des acides gras sur l'algue <i>Chlorella pyrenoidosa</i> <sup>[21]</sup> .....	36
Figure 1-15 : Toxicité des acides dicarboxyliques sur l'algue <i>Chlorella pyrenoidosa</i> <sup>[21]</sup> .....	37
Figure 1-16 : Synthèse du Nylon 6,9.....	39
Figure 1-17 : Exemples de plastifiants : a) azélate de diisobutyle, b) azélate de diisooctyle et c) azélate de bis(2-éthylhexyle) <sup>[40]</sup> .....	40
Figure 1-18 : Diglycinate d'azéloyle de potassium et <i>N,N,N',N'</i> -tetraméthylazélamide <sup>[41]</sup> .....	40
Figure 1-19 : <i>Pelargonium Roseum</i> .....	41
Figure 1-20 : Le nonanoate de méthyle et la nonivamide.....	41
Figure 1-21 : L'acide 9-[4-(5-[[[3-chloropropyl]sulfonyl]amino]-3,4-dihydroxy-perhydropyran-2-yl)but-2-ényloxy]nonanoïque.....	42
Figure 1-22 : Le pélargonate de sodium.....	42
Figure 1-23 : Le tripélargonate de triméthylolpropane.....	43
Figure 1-24 : Le pélargonate d'isodécyle.....	43
Figure 1-25 : Synthèse de l'acide azélaïque par biocatalyse à partir de l'acide pélargonique <sup>[56]</sup> .....	44
Figure 1-26 : Biotransformation de l'acide oléique par la bactérie <i>Sarcina Lutea</i> .....	45
Figure 1-27 : Oxydation de l'acide oléique en diacide suivie de la scission oxydative en acide azélaïque.....	45
Figure 1-28 : Biotransformation du nonane en acide azélaïque.....	45
Figure 1-29 : Synthèse de l'acide azélaïque à partir de la cyclohexanone <sup>[59]</sup> .....	46
Figure 1-30 : Hepta-2,4,6-triénoate de méthyle.....	46
Figure 1-31 : Scission oxydative d'acides gras insaturés (Oméga-9).....	47
Figure 1-32 : Scission oxydative d'un alcène terminal.....	48
Figure 1-33 : Scission oxydative d'alcènes et d'alcynes terminaux.....	48
Figure 1-34 : Oxydation du nonanal et du nonanol en acide pélargonique.....	49
Figure 1-35 : Synthèse de l'acide pélargonique à partir d'un organomagnésien.....	49
Figure 1-36 : Le clivage oxydatif de l'acide oléique ou de son ester méthylique.....	51

Figure 1-37 : Les formes mésomères de l'ozone. ....	53
Figure 1-38 : Mécanisme général de l'ozonolyse d'alcènes. ....	54
Figure 1-39 : Procédé d'ozonolyse d'acide oléique <sup>[15]</sup> .....	55
Figure 1-40 : Hypothèses de mécanisme avec le permanganate de potassium <sup>[95]</sup> .....	56
Figure 1-41 : Hypothèse de mécanisme avec le tétroxyde d'osmium et en présence d'oxone <sup>[101]</sup> .....	57
Figure 1-42 : Dihydroxylation de l'oléate de potassium en présence d'OsO <sub>4</sub> /NaOCl. ....	58
Figure 1-43 : Hypothèse de mécanisme avec le système oxydant NaIO <sub>4</sub> /RuO <sub>4</sub> <sup>[67]</sup> .....	59
Figure 1-44 : Métathèse de l'acide oléique avec l'éthylène. ....	60
Figure 1-45 : Cycle catalytique pour le clivage oxydatif d'un alcène avec l'acide tungstophosphorique et l'eau oxygénée. ....	64
Figure 1-46 : Scission oxydative du cyclohexène en acide adipique. ....	64
Figure 1-47 : Milieu réactionnel en présence d'eau oxygénée. ....	65
Figure 1-48 : Exemple d'émulsion huile dans l'eau stabilisée par un émulsifiant <sup>[128]</sup> .....	65
Figure 1-49 : Système de Winsor de type III, soit une microémulsion en équilibre avec la phase aqueuse et la phase huileuse avec le système oxydant H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> <sup>[130]</sup> .....	66
Figure 1-50 : Représentation schématique de l'émulsion de l'époxydation d'oléfines <sup>[131]</sup> .....	67
Figure 1-51 : Réaction d'époxydation des alcènes (Venturello et coll.) <sup>[127, 134, 137]</sup> .....	69
Figure 1-52 : Structure de l'anion {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } <sup>3-</sup> <sup>[127]</sup> .....	71
Figure 1-53 : Cycle catalytique de l'oxydation des oléfines <sup>[116]</sup> .....	73
Figure 1-54 : Hypothèse de mécanisme pour l'époxydation de l'oléfine en phase organique <sup>[119]</sup> .....	74
Figure 1-55 : Régénération de la forme peroxo à l'interface. ....	74
Figure 1-56 : Hypothèse de mécanisme pour la scission oxydative du diol <sup>[119]</sup> .....	75
Figure 1-57 : Clivage oxydatif de Noyori en présence d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , de tungstate de sodium et de CTP <sup>[116, 143]</sup> .....	76
Figure 2-1 : Nature des huiles végétales produites en France en 2010 <sup>[146]</sup> .....	85
Figure 2-2 : Culture du tournesol oléique et linoléique en France <sup>[146]</sup> .....	86
Figure 2-3 : Procédé de production des huiles végétales. ....	87
Figure 2-4 : Valorisation de l'huile de tournesol classique et oléique <sup>[146]</sup> .....	88
Figure 2-5 : Composition en acides gras de différentes huiles végétales. ....	89
Figure 2-6 : Transformation des triglycérides en esters d'acides gras par transestérification. ....	90
Figure 2-7 : Transformation des triglycérides par hydrolyse. ....	91
Figure 2-8 : Suivi cinétique de l'hydrolyse de l'huile de tournesol au cours du temps, à 40 °C et sous agitation mécanique de 3000 tr.min <sup>-1</sup> . A <sub>totale</sub> = A <sub>AO</sub> + A <sub>monoglycérides</sub> + A <sub>diglycérides</sub> + A <sub>triglycérides</sub> . ....	92
Figure 2-9 : Scission oxydative de l'acide oléique et de l'acide linoléique. ....	93
Figure 2-10 : Scission oxydative de l'acide oléique avec le système oxydant H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Q <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } .....	97
Figure 2-11 : Transfert de l'oxygène vers la phase organique par le catalyseur de transfert de phase. ....	98
Figure 2-12 : Géométrie spatiale des sels d'ammonium quaternaire Q <sup>+</sup> avec (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup> R) et (N <sup>+</sup> R <sub>4</sub> ). ....	98
Figure 2-13 : Structure de l'anion {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } <sup>3-</sup> <sup>[127]</sup> .....	100
Figure 2-14 : Spectre infrarouge du catalyseur A : [n-Bu <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }. ....	101
Figure 2-15 : Spectre infrarouge du catalyseur B : C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N(n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ){PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }. ....	102

Figure 2-16 : Etude de l'influence de la température sur les rendements $Y_{AA}$ (▲), $Y_{AP}$ (■). Conditions expérimentales : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	105
Figure 2-17 : Etude de l'influence de la température sur les rendements $Y_{AA}$ (▲), $Y_{AP}$ (■). Conditions expérimentales : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur C (1,2 mmol), 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	106
Figure 2-18 : Etude de l'influence de la vitesse d'agitation avec AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 5 h, 85 °C. $Y_{AA}$ (▲), $Y_{AP}$ (■). .....	108
Figure 2-19 : Hypothèse des étapes de réaction mises en jeu lors de la scission oxydative de l'acide oléique <sup>[74]</sup> . .....	110
Figure 2-20 : Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 75 °C, 400 tr.min <sup>-1</sup> . La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. $A_{AP}/A_{totale}$ (■), $A_{AA}/A_{totale}$ (▲), $A_{\text{époxyde}}/A_{totale}$ (◇), $A_{\text{diol}}/A_{totale}$ (●), $A_{\text{nonanal}}/A_{totale}$ (-), $A_{\text{acide 9-oxononanoïque}}/A_{totale}$ (+). .....	111
Figure 2-21 : Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 85 °C, 400 tr.min <sup>-1</sup> . La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. $A_{AP}/A_{totale}$ (■), $A_{AA}/A_{totale}$ (▲), $A_{\text{époxyde}}/A_{totale}$ (◇), $A_{\text{diol}}/A_{totale}$ (●), $A_{\text{nonanal}}/A_{totale}$ (-), $A_{\text{acide 9-oxononanoïque}}/A_{totale}$ (+). .....	111
Figure 2-22 : Evolution des aires relatives au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 105 °C, 400 tr.min <sup>-1</sup> . La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. $A_{AP}/A_{totale}$ (■), $A_{AA}/A_{totale}$ (▲), $A_{\text{époxyde}}/A_{totale}$ (◇), $A_{\text{diol}}/A_{totale}$ (●), $A_{\text{nonanal}}/A_{totale}$ (-), $A_{\text{acide 9-oxononanoïque}}/A_{totale}$ (+). .....	112
Figure 2-23 : Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du mono- et du diacide au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 400 tr.min <sup>-1</sup> . $A_{AP}/A_{totale}$ (■), $A_{AA}/A_{totale}$ (▲), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. .....	113
Figure 2-24 : Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du diol et de l'époxyde au cours du temps dans les conditions : AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 400 tr.min <sup>-1</sup> . $A_{\text{diol}}/A_{totale}$ (●), $A_{\text{époxyde}}/A_{totale}$ (◇), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. .....	114
Figure 2-25 : Effet de la température sur l'évolution des aires relatives du nonanal et de l'acide 9-oxononanoïque au cours du temps avec AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B (1,2 mmol), 400 tr.min <sup>-1</sup> . $A_{\text{nonanal}}/A_{totale}$ (-), $A_{\text{acide 9-oxononanoïque}}/A_{totale}$ (+), 105 °C (---), 85 °C (---), 75 °C (---). La fin de l'addition d' $H_2O_2$ correspond au temps 0. .....	114
Figure 2-26 : Spectre IR du solide récupéré par filtration après la scission oxydative. AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B, 85 °C, 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	120
Figure 2-27 : Spectre infrarouge du solide après évaporation de la phase aqueuse de la première scission oxydative. AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur B, 85 °C, 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	121
Figure 2-28 : Spectre IR du solide récupéré par filtration après la scission oxydative. AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur A, 85 °C, 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	121
Figure 2-29 : Spectre infrarouge du solide après évaporation de la phase aqueuse de la première scission oxydative. AO (65,0 mmol), $H_2O_2$ (325,0 mmol, 30%), catalyseur A, 85 °C, 5 h, 400 tr.min <sup>-1</sup> . .....	122



Figure 2-30 : Conditions de scission oxydative de l'oléate d'éthyle.....	125
Figure 2-31 : Mono-ester éthylique de l'acide nonanedioïque. RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C. ....	125
Figure 2-32 : Scission oxydative de l'acide ricinoléique. ....	127
Figure 2-33 : L'acide 3-hydroxynonanoïque. RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C. ....	127
Figure 2-34 : Les composés α-hydroxylés.....	128
Figure 2-35 : Mécanisme supposé de scission oxydative des composés α-hydroxylés .....	128
Figure 2-36 : Procédé développé par Godard et coll <sup>[177, 178]</sup> .....	130
Figure 2-37 : Procédé développé par Pai et coll <sup>[62]</sup> .....	131
Figure 2-38 : Procédé développé par Abboud et coll <sup>[96]</sup> .....	131
Figure 2-39 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé de Godard et coll <sup>[177, 178]</sup> .....	135
Figure 2-40 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé de Pai et coll <sup>[62]</sup> .....	135
Figure 2-41 : Bilan massique des produits et des déchets pour le procédé d'Abboud et coll <sup>[96]</sup> .....	136
Figure 2-42 : Epoxydation du styrène par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et TPA/Ti-MCM-41 <sup>[181]</sup> .....	140
Figure 2-43 : Oxydation du dibenzothiophène (R=H) ou du 4,6-diméthylbenzothiophène (R=CH <sub>3</sub> ) en sulfone avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans l'acétonitrile. ....	140
Figure 2-44 : Structure de la résine modifiée.....	142
Figure 2-45 : La copolymérisation du styrène et du divinylbenzène. ....	143
Figure 2-46 : Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions, constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène.....	144
Figure 2-47 : Motif acrylique de la résine Amberlite IRA 958.....	156
Figure 2-48 : Synthèse de l'espaceur de la résine modifiée.....	157
Figure 2-49 : Le composé 1,3-(8-hydroxydioctyl)-2-méthylimidazole. RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C. ....	157
Figure 2-50 : Addition de l'espaceur sur la résine modifiée. ....	157
Figure 2-51 : Procédé de scission oxydative de l'acide oléique développé (brevet déposé) <sup>[177]</sup> .....	161
Figure 3-1 : Organisation du système triphasique liquide/liquide/solide en présence de cyclohexane ou d'acétonitrile (avant réaction) .....	167
Figure 3-2 : Photos des milieux reconstitués après 1 minute de décantation. ....	168
Figure 3-3 : Photos des milieux reconstitués après 1 minute et 24 heures de repos.....	168
Figure 3-4 : Formation du cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque en catalyse supportée.....	169
Figure 3-5 : Exemples d'utilisation de synthons d'acides gras dihydroxylés protégés.....	171
Figure 3-6 : Evolution des aires relatives en fonction du temps en utilisant AO (15,0 mmol), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (110,0 mmol, 30%), catalyseur immobilisé sur la résine Lewatit K7367 à partir de Q <sub>3</sub> , 70 °C, A <sub>AA</sub> /A <sub>totale</sub> (Δ), A <sub>AP</sub> /A <sub>totale</sub> (□), A <sub>ALD</sub> /A <sub>totale</sub> (-), A <sub>EP</sub> /A <sub>totale</sub> (◇), A <sub>DI</sub> /A <sub>totale</sub> (O), A <sub>AC</sub> /A <sub>totale</sub> (*), A <sub>AO</sub> /A <sub>totale</sub> (+). La fin de l'addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> est considérée comme le temps 0. ....	179
Figure 3-7 : Enchaînement réactionnel pour l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique.....	179
Figure 3-8 : Détection en CPG-SM de produits secondaires lors de l'acétalisation de l'acide oléique avec l'éthanol en catalyse supportée. ....	183
Figure 3-9 : Mécanisme proposé pour l'acétalisation « one-pot » de l'acide oléique à partir d'alcool.....	184
Figure 3-10 : Formation du double cétal de l'acide linoléique avec l'acétone en catalyse supportée.....	185

Figure 3-11 : Détection en CPG-SM de composés formés à partir de l'acide linoléique avec l'acétone en catalyse supporté.....	185
Figure 4-1 : Photo de l'appareil Varian de chromatographie en phase gazeuse.....	193
Figure 4-2 : Hydrolyse des triglycérides de l'huile de tournesol.....	198
Figure 4-3 : Acide oléique.....	200
Figure 4-4 : Synthèse de l'espaceur.....	203
Figure 4-5 : Espaceur.....	204
Figure 4-6 : Synthèse de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque avec l'acide performique à partir de l'acide oléique.....	205
Figure 4-7 : Acide 9,10-époxyoctadécanoïque.....	205
Figure 4-8 : Synthèse de l'acide 9,10-hydroxyoctadécanoïque avec le permanganate à partir de l'acide oléique.....	206
Figure 4-9 : Acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque.....	206
Figure 4-10 : Clivage oxydatif de l'acide oléique avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	207
Figure 4-11 : Acide azélaïque.....	207
Figure 4-12 : Acide pélargonique.....	208
Figure 4-13 : Nonanal.....	208
Figure 4-14 : Acide 9-oxononanoïque.....	209
Figure 4-15 : Clivage oxydatif de l'acide linoléique avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	210
Figure 4-16 : Acide hexanoïque.....	211
Figure 4-17 : Clivage oxydatif de l'oléate d'éthyle avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	211
Figure 4-18 : L'azélate d'éthyle.....	212
Figure 4-19 : Clivage oxydatif de l'époxyde avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	212
Figure 4-20 : Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	213
Figure 4-21 : Acide 3-hydroxynonanoïque.....	213
Figure 4-22 : Clivage oxydatif des composés $\alpha$ -hydroxylés avec le système oxydant $H_2O_2/Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .....	214
Figure 4-23 : Acide octanoïque.....	214
Figure 4-24 : Acide octanedioïque.....	215
Figure 4-25 : Cétal de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque.....	218
Figure 4-26 : Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec l'éthanol.....	218
Figure 4-27 : Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec le propanol.....	219
Figure 4-28 : Acétal cyclique de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque avec l'alcool benzylique.....	220
Figure 4-29 : Acétal cyclique de l'acide 9,10,12,13-tétrahydroxyoctadécanoïque avec l'acétone.....	221
Figure 4-30 : Enchaînement des étapes de la nouvelle filière.....	227
Figure 4-31 : Molécules synthétisées à partir d'acides (ou esters) gras insaturés en catalyse homogène.....	228
Figure 4-32 : Molécules synthétisées à partir d'acides gras insaturés en catalyse hétérogène.....	228
Figure 4-33 : Scission oxydative de triglycérides.....	231

Figure A-1 : Comparaison du pouvoir détartrant entre le gel WC VEGECLEAN et le gel WC (Acide pélargonique) .....	237
Figure A-2 : Salissures déposées sur du coton .....	238
Figure C-1 : Analyses ATG de l'acide azélaïque (97%) sous oxygène. ....	241
Figure C-2 : Analyses ATG de l'acide azélaïque (97%) sous azote. ....	242
Figure C-3 : Analyses ATG de l'acide pélargonique (98%) sous air. ....	243
Figure C-4 : Analyses ATG de l'acide pélargonique (98%) sous azote.....	243
Figure C-5 : Analyses ATG du milieu réactionnel brut sous oxygène.....	244
Figure C-6 : Analyses ATG du milieu réactionnel brut sous oxygène.....	245

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Acides gras composant les huiles végétales et animales.....	24
Tableau 1-2 : Toxicité/Ecotoxicité d'acides gras saturés ou insaturés <sup>[18]</sup> .....	34
Tableau 1-3 : Toxicité/Ecotoxicité de diacides carboxyliques <sup>[18]</sup> .....	35
Tableau 1-4 : Oxydation de l'acide oléique avec KMnO <sub>4</sub> /Brij 35, 1200 tr.min <sup>-1</sup> , 10 °C, 30 minutes, pH=1-2.....	68
Tableau 1-5 : Distance et angles entre les atomes de l'anion PW <sub>4</sub> O <sub>24</sub> <sup>3-</sup> <sup>[127]</sup> .....	71
Tableau 1-6 : Scission oxydative dans le système [Sub]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Q <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }].	76
Tableau 1-7 : Principaux oxydants et génération de co-produits <sup>[144]</sup> .....	78
Tableau 2-1 : Scission oxydative de l'acide oléique avec l'eau oxygénée en fonction du catalyseur.....	95
Tableau 2-2 : Activité catalytique des différents peroxy-complexes sur le clivage oxydatif d'AO. ....	97
Tableau 2-3 : Activité catalytique des différents peroxy-complexes sur le clivage oxydatif d'AO. ....	99
Tableau 2-4 : Influence de la préparation du catalyseur sur le clivage oxydatif de l'acide oléique.....	103
Tableau 2-5 : Influence de la température sur le clivage oxydatif de l'AO en présence des catalyseurs A, B et C. .....	105
Tableau 2-6 : Influence de la quantité de catalyseur sur le clivage oxydatif de l'acide oléique avec le catalyseur B.....	107
Tableau 2-7 : Influence de la vitesse d'agitation sur le clivage oxydatif d'AO en présence de catalyseur B. ....	107
Tableau 2-8 : Influence de la température de traitement sur les rendements d'extraction en acide azélaïque et pélargonique.....	116
Tableau 2-9 : Répartition des masses après la mise en contact du catalyseur avec les phases aqueuse et organique.....	117
Tableau 2-10 : Essais de recyclage du catalyseur. ....	118
Tableau 2-11 : Enchaînement de trois cycles de réaction (clivage oxydatif) avec le catalyseur récupéré. ....	119
Tableau 2-12 : Influence de la dilution de l'eau oxygénée dans la phase aqueuse.....	119
Tableau 2-13 : Clivage oxydatif de l'AO avec le catalyseur et la phase aqueuse décantés par centrifugation. ..	123
Tableau 2-14 : Clivage oxydatif de l'acide linoléique. ....	124
Tableau 2-15 : Scission oxydative de l'oléate d'éthyle.....	125
Tableau 2-16 : Scission oxydative appliquée à l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque.....	126
Tableau 2-17 : Clivage oxydatif de l'acide ricinoléique. ....	127
Tableau 2-18 : Clivage oxydatif de composés α-hydroxylés.....	129
Tableau 2-19 : Economie d'atomes des trois procédés. ....	133
Tableau 2-20 : Facteurs environnementaux des trois procédés en fonction des scénarios.....	136
Tableau 2-21 : Comparaison des indicateurs verts avec deux cycles de réaction. ....	137
Tableau 2-22 : Caractéristiques des résines commerciales : Amberlite IRA 900 et Lewatit K7367.....	148
Tableau 2-23 : Influence du contre-ion échangé lors de la fixation du catalyseur sur la résine.....	151
Tableau 2-24 : Influence du lavage de la résine sur les rendements. ....	152
Tableau 2-25 : Effet du conditionnement des résines sur leurs propriétés.....	154

Tableau 2-26 : Effet des paramètres de réaction du système AO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en catalyse supportée et sans solvant. .	155
Tableau 2-27 : Réactions du système oxydant AO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence de catalyseur supporté sur la résine Merrifield modifiée. ....	158
Tableau 2-28 : Recyclage du catalyseur supporté sur la résine Merrifield modifiée. ....	159
Tableau 3-1 : Oxydation de l'acide oléique en présence de cyclohexane. ....	166
Tableau 3-2 : Résultats de l'oxydation de l'acide oléique avec l'acétonitrile. ....	167
Tableau 3-3 : Effet du conditionnement des résines sur leurs propriétés. ....	173
Tableau 3-4 : Influence de la préparation de la résine sur la formation de cétal à partir de l'acide oléique. ....	173
Tableau 3-5 : Effet de la méthode de lavage lors de l'immobilisation sur la résine avec le mode TPA sur l'acétalisation de l'acide oléique. ....	174
Tableau 3-6 : Saponification du milieu réactionnel brut après la réaction. ....	175
Tableau 3-7 : Effet de la quantité d'eau oxygénée sur la synthèse de cétal à partir d'acide oléique. ....	176
Tableau 3-8 : Effet du mode d'introduction de l'eau oxygénée sur la synthèse de cétal. ....	177
Tableau 3-9 : Effet du temps de réaction sur la formation de cétal. ....	178
Tableau 3-10 : Effet de la température sur la formation de cétal. ....	178
Tableau 3-11 : Effet des cycles de recyclage sur la formation du cétal à partir de l'acide oléique. ....	180
Tableau 3-12 : Procédé développé en catalyse homogène de transfert de phase appliqué dans l'acétone. ....	181
Tableau 3-13 : Effet du solvant sur la formation de différents acétals à partir de l'acide oléique. ....	182
Tableau 3-14 : Oxydation d'alcool en présence d'eau oxygénée et en catalyse supportée. ....	183
Tableau 3-15 : Formation d'acétals à partir de l'acide linoléique. ....	185
Tableau 4-1 : Réactifs utilisés lors des expériences. ....	192
Tableau 4-2 : Temps de rétention des composés étudiés. ....	194
Tableau 4-3 : Temps de rétention des produits analysés. ....	199
Tableau 4-4 : Composition de l'acide oléique utilisé (Lot 1). ....	199
Tableau 4-5 : Composition de l'acide oléique utilisé (Lot 2). ....	200
Tableau 4-6 : Résultats obtenus avec les différents protocoles. ....	224
Tableau A-1 : Résultats de l'efficacité du Gel WC VEGECLEAN. ....	236
Tableau A-2 : Résultats de l'efficacité du Gel WC - Acide pélargonique. ....	237
Tableau A-3 : Résultats de l'efficacité de la lessive liquide – Acide pélargonique par rapport à la lessive liquide Végéclean. ....	239
Tableau B-1 : Dosage des résines par ICP-OES. ....	240

---

## Références

1. Bonjean, A., *Le ricin, une culture pour la chimie fine*, Galileo édition, Paris, **1991**.
2. Abbas, K.A., Mohamed, A., and Jamilah, B., Fatty acids in fish and beef and their nutritional values: A review, *Journal of food, agriculture and environment*, **2009**, 7(3-4), 37-42.
3. Povolo, M., Pelizzola, V., Lombardi, G., Tava, A., and Contarini, G., Hydrocarbon and fatty acid composition of cheese as affected by the pasture vegetation type, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2012**, 60, 299-308.
4. Vlaeminck, B., Fievez, V., Cabrita, A.R.J., Fonseca, A.J.M., and Dewhurst, R.J., Factors affecting odd- and branched-chain fatty acids in milk: A review, *Animal Feed Science and Technology*, **2006**, 131(3-4), 389-417.
5. Coppa, M., Ferlay, A., Monsallier, F., Verdier-Metz, I., Pradel, P., Didienne, R., Farruggia, A., Montel, M.C., and Martin, B., Milk fatty acid composition and cheese texture and appearance from cows fed hay or different grazing systems on upland pastures, *Journal of dairy science*, **2011**, 94(3), 1132-1145.
6. Georgiev, E.V., Stojanova, A., and Tchapanov, V., On the bulgarian valerian essential oil, *Journal of Essential Oil Research*, **1999**, 11(3), 352-354.
7. Osman, R.O., Abd El Gelil, F.M., El-Noamany, H.M., and Dawood, M.G., Oil content and fatty acid composition of some varieties of barley and sorghum grains, *Grasas y Aceites*, **2000**, 51(3), 157-162.
8. Gregory, P.F., Genas, M., and Kostelitz, O., Procédé pour la pyrolyse d'esters ricinoléique, F.R. Patent 952985, **1949**.
9. Lide, D.R., *Handbook of chemistry and physics*, 88ème édition, Boca Raton, CRC Press, **2007**.
10. Knothe, G. and Dunn, R., A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2009**, 86(9), 843-856.
11. Bilde, M., Svenningsson, B., Monster, J., and Rosenorn, T., Even-odd alternation of evaporation rates and vapor pressures of C3-C9 dicarboxylic acid aerosols, *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37(7), 1371-1378.
12. Thalladi, V.R., Nüsse, M., and Boese, R., The melting point alternation in  $\alpha,\beta$ -alkanedicarboxylic acids, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(38), 9227-9236.
13. Vong, W.-T. and Tsai, F.-N., Densities, molar volumes, thermal expansion coefficients, and isothermal compressibilities of organic acids from 293.15 K to 323.15 K and at pressures up to 25 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1997**, 42(6), 1116-1120.

14. Golovanov, I. and Zhenodarova, S., Quantitative structure-property relationship: XXVI. Toxicity of aliphatic carboxylic acids, *Russian Journal of General Chemistry*, **2006**, 76(1), 40-44.
15. Johnson, R.W., *Fatty acids in industry: processes, properties, derivatives, applications*, Marcel Dekker, **1989**, 688 pages.
16. Martinez-Lozano, P. and Fernandez de la Mora, J., Direct analysis of fatty acid vapors in breath by electrospray ionization and atmospheric pressure ionization-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2008**, 80(21), 8210-8215.
17. Bruns, E.A., Greaves, J., and Finlayson-Pitts, B.J., Measurement of vapor pressures and heats of sublimation of dicarboxylic acids using atmospheric solids analysis probe mass spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2012**, 116(24), 5900-5909.
18. Sigma-Aldrich, Fiche toxicologique des produits, **2012**.
19. Brasseur, E., Havet, L., and Slomka, D., Lubricating oil composition containing a biodegradable and non-toxic sugar polyester, European Patent 0879872, **1998**.
20. Santiago, S., Becker van Slooten, K., Chèvre, N., Pardos, M., Bennighoff, C., Dumas, M., Thybaud, E., and Garrivier, F., Guide pour l'utilisation des tests écotoxicologiques avec les daphnies, les bactéries luminescentes et les algues vertes, appliqués aux échantillons de l'environnement, **2012**.
21. Gloyna, E.F. and Thirumurthi, D., Suppression of photosynthetic oxygenation, *Water and Sewage Works*, **1967**, 114, 83-88.
22. Salam, D.A., Naik, N., Suidan, M.T., and Venosa, A.D., Assessment of aquatic toxicity and oxygen depletion during aerobic biodegradation of vegetable oil: effect of oil loading and mixing regime, *Environmental Science & Technology*, **2012**, 46(4), 2352-2359.
23. Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., and Alves, M.M., Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, **2005**, 92(1), 15-23.
24. Marin Municipal Water District Vegetation Management Plan, Chapter 7 - Pelargonic acid, *Herbicide risk assessment*, **2008**.
25. Flynn, A., Biodegradable chewing gum bases and uses thereof, WO. Patent 2010053908, **2010**.
26. Zehler, E. and Chester, W., Complex polyol esters with improved performance, U.S. Patent 8,183,190 B2, **2012**.
27. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture, Food and Agriculture Organization, *Le Rôle des graisses et huiles alimentaires en nutrition humaine*, **1981**.
28. Charles, R.R., Nutrient sensor, U.S. Patent 20080132571, **2008**.

29. Charles, R.R., Glycogen or polysaccharide storage disease treatment method, U.S. Patent 20060004099 A1, **2006**.
30. Sun, R.C., Salisbury, D., and Tomkinson, J., Chemical composition of lipophilic extractives released during the hot water treatment of wheat straw, *Bioresource Technology*, **2003**, 88(2), 95-101.
31. Sun, R. and Sun, X.-F., Separation and characterization of lipophilic extracts from barley straw, *Separation Science and Technology*, **2001**, 36(13), 3027-3048.
32. Köckritz, A. and Martin, A., Synthesis of azelaic acid from vegetable oil-based feedstocks, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2011**, 113(1), 83-91.
33. Sefton, J., Method and composition for treating acne, U.S. Patent 6,262,117, **2001**.
34. Franke, P., Guenther, C., and Riedl, J., Composition with azelaic acid, U.S. Patent 6,534,070, **2003**.
35. Gupta, A.K. and Gover, M.D., Azelaic acid (15% gel) in the treatment of acne rosacea, *International Journal of Dermatology*, **2007**, 46(5), 533-538.
36. Cornils, B. and Lappe, P., *Dicarboxylic acids, aliphatic*, dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**.
37. Moscher, P.R., Solventless double base propellants and method for plasticizing MTN nitrocellulose propellants without use of solvents, U.S. Patent 4,082,583, **1978**.
38. Kadesch, R., Dibasic acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1954**, 31(11), 568-573.
39. Alger, M.S.M., *Polymer science dictionary*, Springer, **1997**, 628 pages.
40. Rigano, L. and Cucchiara, M., Azeloyl-Glycine: A new active in skin disequilibrium, *Journal of Applied Cosmetology*, **2003**, 21(4), 177-188.
41. Deluca, P.P., Lachman, L., and Schroeder, H.G., Physical-chemical properties of substituted amides in aqueous solution and evaluation of their potential use as solubilizing agents, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1973**, 62(8), 1320-1327.
42. Wilson, J.R., Rousek, M.M., and Massey, F.L., Process for the synthesis of a copolyester adhesive resin, U.S. Patent 4,835,247, **1989**.
43. Frihart, C.R. and Gordon, R.L., Adhesive of amine-terminated, piperazine-containing polyamide and epoxy resin, U.S. Patent 5,424,371, **1995**.
44. Bone, C.E., Pelargonic acid (nonanoic acid): exemption from the requirement of a pesticide tolerance, *Federal Register*, **2003**, 68(33), 7931-7935.
45. US Environmental Protection Agency, Pesticide product information system (PPIS), **2008**. Disponible sur : [www.epa.gov](http://www.epa.gov).
46. Senseman, S.A. and Armbrust, K., *Herbicide handbook*, 9ème édition, Weed Science Society of America, **2007**, 458 pages.



- 
47. Dayan, F.E., Cantrell, C.L., and Duke, S.O., Natural products in crop protection, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **2009**, *17(12)*, 4022-4034.
  48. Carcanague, D.R., Novel derivatives of pseudomonic acid, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **1997**, *7(21)*, 2805-2808.
  49. Nouredдини, H. and Rempe, M.L., Pelargonic acid in enhanced oil recovery, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1996**, *73(7)*, 937-941.
  50. Zilch, K.T., Novel bar soap composition, U.S. Patent 4,820,438, **1989**.
  51. Carr, D.D. and Degeorge, N., Synthetic lubricant base stock of monopentaerythritol and trimethylolpropane esters, U.S. Patent 4,826,633, **1989**.
  52. Jones, M.L. and Tzeng, D.D., Solid rocket propellant, U.S. Patent 6,905,561, **2005**.
  53. Szycher, M., *Szycher's handbook of polyurethanes*, 1<sup>ère</sup> édition, CRC Press, **1999**, 696 pages.
  54. Lund, G.K., Highsmith, T.K., Braithwaite, P.C., and Wardle, R.B., Insensitive high performance explosive compositions, European Patent 19940901670, **1995**.
  55. Taoka, A., Uchida, S., and Urawa, S., Method for producing fatty acids, German Patent 2853847, **1978**.
  56. Anderson, K.W., Wenzel, J.D., Fayter, R.G., and McVay, K.R., Process for making polycarboxylic acids, U.S. Patent 5,962,285, **1999**.
  57. Blank, W., Takayanagi, H., Kido, T., and Meussdoerffer, F., Transformation of oleic acid and its ester by *Sarcina lutea*, *Agricultural Chemical Society of Japan*, **1991**, *55(10)*, 2651-2652.
  58. Ogata, K., Uchida, S., and Urawa, S., Accumulation of decanedioic acid from n-decane by *Torulopsis Candida* No. 99, *Journal of Fermentation Technology (Hakko Kogaku Zasshi)*, **1973**, *51*, 227-235.
  59. Karim, M.R. and Sampson, P., A new and efficient approach to macrocyclic keto lactones, *The Journal of Organic Chemistry*, **1990**, *55(2)*, 598-605.
  60. Acker, D. and Anderson, B., Notes: some reactions of methyl 2,4,6-heptatrienoate, *The Journal of Organic Chemistry*, **1959**, *24(8)*, 1162-1163.
  61. Srivastava, D.K. and Kgaphola, M.M., Oxidative cleavage of polyethylenically unsaturated compound to produce carboxylic acid, U.S. Patent 5,380,931, **1995**.
  62. Pai, Z., Tolstikov, A., Berdnikova, P., Kustova, G., Khlebnikova, T., Selivanova, N., Shangina, A., and Kostrovskii, V., Catalytic oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide in a two-phase system giving mono- and dicarboxylic acids, *Russian Chemical Bulletin*, **2005**, *54(8)*, 1847-1854.
  63. Johnson, N. and Ayorinde, F., Vernonia oil: conversion to a mixture of tertiary amines including *N,N*-Dimethyl-(12*S*,13*R*)-epoxy-*cis*-9-octadecenyl amine, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2011**, *88(9)*, 1425-1430.
-

- 
64. Perdue, R., Carlson, K., and Gilbert, M., *Vernonia galamensis*, potential new crop source of epoxy acid, *Economic Botany*, **1986**, *40(1)*, 54-68.
  65. Rup, S., Sindt, M.I., and Oget, N., Catalytic oxidative cleavage of olefins by RuO<sub>4</sub> organic solvent-free under ultrasonic irradiation, *Tetrahedron Letters*, **2010**, *51(23)*, 3123-3126.
  66. Zimmermann, F., Meux, E., Mieloszynski, J.-L., Lecuireb, J.-M., and Oget, N., Ruthenium catalysed oxidation without CCl<sub>4</sub> of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkene, *Tetrahedron Letters*, **2005**, *46*, 3201-3203.
  67. Rup, S., Zimmermann, F., Meux, E., Schneider, M., Sindt, M., and Oget, N., The ultrasound-assisted oxidative scission of monoenic fatty acids by ruthenium tetroxide catalysis: Influence of the mixture of solvents, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2009**, *16(2)*, 266-272.
  68. Miyamoto, K., Sei, Y., Yamaguchi, K., and Ochiai, M., Iodomesitylene-catalyzed oxidative cleavage of carbone-carbon double and triple bonds using m-chloroperbenzoic acid as a terminal oxidant, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131(4)*, 1382-1383.
  69. Webb, K.S. and Ruzskay, S.J., Oxidation of aldehydes with Oxone® in aqueous acetone, *Tetrahedron*, **1998**, *54(3-4)*, 401-410.
  70. Travis, B.R., Sivakumar, M., Hollist, G.O., and Borhan, B., Facile oxidation of aldehydes to acids and esters with oxone, *Organic Letters*, **2003**, *5(7)*, 1031-1034.
  71. Lei, Z.Q. and Wang, R.R., Oxidation of alcohols using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant catalyzed by AlCl<sub>3</sub>, *Catalysis Communications*, **2008**, *9(5)*, 740-742.
  72. Van de Kruijs, B., Dressen, M., Meuldijk, J., Vekemans, J., and Hulshof, L., Microwave-induced electrostatic etching: generation of highly reactive magnesium for application in Grignard reagent formation, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2010**, *8(7)*, 1688-1694.
  73. Köckritz, A. and Martin, A., Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2008**, *110(9)*, 812-824.
  74. Köckritz, A., Blumenstein, M., and Martin, A., Catalytic cleavage of methyl oleate or oleic acid, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2010**, *112(1)*, 58-63.
  75. Corma, A., Iborra, S., and Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, **2007**, *107(6)*, 2411-2502.
  76. Newman, T.H., Rand, C.L., Burdett, K., Maughon, R.R., Morrison, D., and Wasserman, E., Metathesis of unsaturated fatty acid ester or unsaturated fatty acids with lower olefins, W.O. Patent 02/076920 A1, **2002**.
  77. Gmelin, L. and Watts, H., *Hand-book of chemistry*, Vol. 17, Cavendish Society, **1866**.
  78. Englert, R.D. and Richards, L.W., Production of dibasic acids, U.S. Patent 2,773,095, **1956**.
-

- 
79. Ellingboe, E.K., Nitric acid oxidation of oleic and fatty acids, U.S. Patent 2,203,680, **1940**.
  80. Price, D. and Griffith, R., Nitric acid oxidation of fatty materials, U.S. Patent 2,365,290, **1944**.
  81. Fitzpatrick, J.D. and Myers, L.D., Separation process, U.S. Patent 2,389,191, **1945**.
  82. Fitzpatrick, J.D. and Myers, L.D., Method of oxidising unsaturated fatty bodies, U.S. Patent 2,450,858, **1948**.
  83. Goebel, C.G., Brown, A.C., Oehlschlaeger, H.F., and Rolfes, R.P., Method of making azelaic acid, U.S. Patent 2,813,113, **1957**.
  84. Rebrovik, L., Catalysed process for oxidation of ozonides of unsaturated to carboxylic acid, U.S. Patent 5,399,749, **1995**.
  85. Rebrovik, L., Method for controlling the reactivity of an ozonization reaction product, U.S. Patent 5,883,269, **1998**.
  86. Niegowski, S.J. and Maggiolo, A., Method for the recovery of azelaic acid from a mixture of oxidized acids, U.S. Patent 2,897,231, **1959**.
  87. Malek, A., Monasterias, C.J., Brown, G.R., and Gupta, V.P., Two step oxidation process for the production of carboxylic acids such as azelaic acid from unsaturated substrates, U.S. patent 5,380,928, **1995**.
  88. Rani, M.A.A., Asim, N., Badiei, M., and Yarmo, M.A., Ozonolysis of oleic acid over a nano vanadium pentoxide - ( $V_2O_5$ ) Catalyst, *European Journal of Scientific Research*, **2008**, 24(3), 428-432.
  89. Rebrovik, L., Process for making carboxylic acid, U.S. Patent 5,420,316, **1995**.
  90. Schober, B.D., Ozonolysis and reduction in fine chemicals industry, *Chemica Oggi*, **1995**, 13(6), 21-24.
  91. Zaidman, B., Kisilev, A., Sasson, Y., and Garti, N., Double bond oxidation of unsaturated fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1988**, 65(4), 611-615.
  92. Klein, H.-P., Large-scale production and application of highly concentrated ozone, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1984**, 61(2), 306-312.
  93. Noyce, D.S. and Denney, D.B., The direct chemical interrelation of the configuration of terpenes and hydroxy acids, *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, 76(3), 768-771.
  94. Coleman, J.E., Ricciuti, C., and Swern, D., Improved preparation of 9(10),10(9)-ketohydroxystearic acids by oxidation of oleic acid with potassium permanganate in neutral solution, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78(20), 5342-5345.
  95. Fujitani, K., Mizutani, T., Oida, T., and Kawase, T., Oxidation of cyclohexanediol derivatives with 12-tungstophosphoric acid-hydrogen peroxide system, *Journal of Oleo Science*, **2009**, 58(6), 323-328.
-

- 
96. Abboud, H., Coupure oxydante de doubles liaisons par le permanganate en solution aqueuse ou sur support solide. Application à la synthèse de quelques amidoacides., Thèse de doctorat d'université, Beauvais : Université de Picardie, **2011**, 171 pages.
  97. Lemieux, R.U. and Von Rudloff, E., Periodate-permanganate oxidations, *Canadian Journal of Chemistry*, **1955**, *33*, 1701-1709.
  98. Foglia, T., Barr, P., and Malloy, A., Oxidation of alkenes with use of phase transfer catalysis, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1977**, *54(11)*, 858A-861A.
  99. Garti, I. and Avni, E., Permanganate oxidation of oleic acid using emulsion technology, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1981**, *58(8)*, 840-841.
  100. Garti, N. and Avni, E., The oxidation of oleic acid by permanganate in oil in water emulsion, *Colloids and Surfaces*, **1982**, *4(1)*, 33-41.
  101. Travis, B.R., Narayan, R.S., and Borhan, B., Osmium tetroxide-promoted catalytic oxidative cleavage of olefins: an organometallic ozonolysis, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124(15)*, 3824-3825.
  102. Whitehead, D.C., Travis, B.R., and Borhan, B., The OsO<sub>4</sub>-mediated oxidative cleavage of olefins catalyzed by alternative osmium sources, *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 3797-3800.
  103. Foglia, T., Barr, P., Malloy, A., and Costanzo, M., Oxidation of unsaturated fatty acids with ruthenium and osmium tetroxide, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1977**, *54(11)*, 870A-872A.
  104. Pappo, R., Allen, J.D.S., Lemieux, R.U., and Johnson, W.S., Notes - osmium tetroxide-catalyzed periodate oxidation of olefinic bonds, *The Journal of Organic Chemistry*, **1956**, *21(4)*, 478-479.
  105. Zhang, W. and Jacobsen, E.N., Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral Mn(III) salen complexes, *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, *56*, 2296-2298.
  106. Bäumer, U.-S. and Schäfer, H.J., Cleavage of olefinic double bonds by mediated anodic oxidation, *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*, 489-495.
  107. Sharpless, K.B., Carlsen, P.H.J., Katsuki, T., and Martin, V.S., A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalyzed oxidations of organic compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, **1981**, *46(19)*, 3936-3938.
  108. Zimmermann, F., Meux, E., Mieloszynski, J.-L., Lecuireb, J.-M., and Oget, N., Précipitation sélective de cations métalliques au moyen d'acide azélaïque issu de l'oxydation de l'acide oléique, *Journal de Physique IV France*, **2004**, *122*, 223-228.
  109. Oljeslageriaktiebolage, S., Improvements in the production of aliphatic dicarboxylic acids with long chains, British Patent 652355, **1946**.
  110. Cansheng, G., Quan, J., Haiyang, H., and Qiang, L., Process for preparation of carboxylic acid esters, China Patent 200610031481, **2006**.
  111. Köckritz, A. and Martin, A., Oxidation of fatty acids, British Patent 809451, **1955**.
-

- 
112. Swern, D., Knight, H.B., Scanlan, J.T., and Ault, W.C., Catalytic air oxidation of methyl oleate and characterization of the polymers formed, *Journal of the American Chemical Society*, **1945**, 67(7), 1132-1135.
  113. Loder, D.J. and Salzberg, P.L., Catalytic oxidation, U.S. Patent 2,292,950, **1942**.
  114. Dapurkar, S., Kawanami, H., Yokoyama, T., and Ikushima, Y., Catalytic oxidation of oleic acid in supercritical carbon dioxide media with molecular oxygen, *Topics in Catalysis*, **2009**, 52(6), 707-713.
  115. Goti, A. and Cardona, F., *Green chemical reactions*, Hydrogen peroxide in green oxidation reactions, **2008**, 191-210.
  116. Noyori, R., Aoki, M., and Sato, K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chemical Communications*, **2003**, 1977-1986.
  117. Venturello, C. and Ricci, M., Process for the preparation of carboxylic acids starting from olefines or vicinal dihydroxy compounds, U.S. Patent 4,532,079, **1985**.
  118. Venturello, C. and Ricci, M., Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide, *The Journal of Organic Chemistry*, **1986**, 51(9), 1599-1602.
  119. Turnwald, S.E., Lorier, M.A., Wright, L.J., and Mucalo, M.R., Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis, *Journal of Materials Science Letters*, **1998**, 17(15), 1305-1307.
  120. Lemaire, M., Favre-Reguillon, A., Paquit, B., Claude, S., Raoul, Y., and Hubert, P., Method for preparing carboxylic acids by oxidative cleavage of a vicinal diol, WO. Patent 2011107721, **2011**.
  121. Rüsçh, M., Klaas, G., Bavaj, P., and Warwel, S., Transition-metal catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **1995**, 97(10), 359-367.
  122. Warwel, S. and Rüsçh Gen. Klaas, M., Production of carboxylic acids, U.S. Patent 5,321,158, **1994**.
  123. Warwel, S. and Rüsçh Gen. Klaas, M., Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone, *Lipids technology*, **1997**, 45, 10-14.
  124. Dos Santos, E. and Metivier, P., Procédé de préparation d'acides mono- et dicarboxyliques à partir d'acide gras insaturés et/ou leurs dérivés, European Patent 0701989, **1996**.
  125. Fujitani, K., Mizutani, T., Oida, T., and Kawase, T., Oxidative cleavage with hydrogen peroxide: Preparation of polycarboxylic acids from cyclic olefins, *Journal of Oleo Science*, **2009**, 58(1), 37-42.
  126. Fujitani, K. and Nakazawa, M., A process for the preparation of carboxylic acid, Japanese Patent 63-93746, **1988**.
  127. Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J.C.J., and Ricci, M., A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of
-

- tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-), *Journal of Molecular Catalysis*, **1985**, 32(1), 107-110.
128. Larpent, C. and Magnier, E., Chimie par transfert de phase, *Techniques de l'ingénieur*, **2012**.
129. Starks, C.M., Liotta, C.L., and Halpern, M., *Phase-transfer catalysis: fundamentals, applications and industrial perspectives*, 1<sup>ère</sup> édition, London, Chapman and Hall, **1994**, 668 pages.
130. Nardello-Rataj, V., Caron, L., Borde, C., and Aubry, J.-M., Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using "balanced catalytic surfactants", *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130(45), 14914-14915.
131. Leclerq, L., Mouret, A., Proust, A., Schmitt, V., Bauduin, P., Aubry, J.-M., and Nardello-Rataj, V., Pickering emulsion stabilized by catalytic polyoxometalate nanoparticles: a new effective medium for oxidation reactions, *Chemistry – A European Journal*, **2012**, doi: 10.1002/chem.201201799.
132. Pickering, S.U., CXCVI.-Emulsions, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1907**, 91, 2001-2021.
133. Gardano, A., Sabarino, G., and Foa, M., Preparing carboxylic acids or esters by oxidative cleavage of unsaturated fatty acids or esters, U.S. Patent 5,336,793, **1994**.
134. Venturello, C., Alneri, E., and Ricci, M., A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48(21), 3831-3833.
135. Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J.C., and Ricci, M., A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(dipewroxotungsto)phosphate(3-), *Journal of molecular catalysis*, **1985**, 32(1), 107-110.
136. Antonelli, E., D'Aloisio, R., Gambaro, M., Fiorani, T., and Venturello, C., Efficient oxidative cleavage of olefins to carboxylic acids with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two-phase conditions. Synthetic aspects and investigation of the reaction course, *The Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63(21), 7190-7206.
137. Venturello, C. and D'Aloisio, R., Quaternary ammonium tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3-) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide, *The Journal of Organic Chemistry*, **1988**, 53(7), 1553-1557.
138. Pai, Z., Khlebnikova, T., Mattsat, Y., and Parmon, V., Catalytic oxidation of fatty acids. I. Epoxidation of unsaturated fatty acids, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2009**, 98(1), 1-8.
139. Pai, Z., Khlebnikova, T., Mattsat, Y., and Parmon, V., Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acids esters containing additional functional groups, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2009**, 98(1), 9-17.

140. Timofeeva, M.N., Pai, Z.P., Tolstikov, A.G., Kustova, G.N., Selivanova, N.V., Berdnikova, P.V., Brylyakov, K.P., Shangina, A.B., and Utkin, V.A., Epoxidation of cycloolefins with hydrogen peroxide in the presence of heteropoly acids combined with phase transfer catalyst, *Russian Chemical Bulletin*, **2003**, 52(2), 480-486.
141. Okuhara, T., Mizuno, N., and Misono, M., Catalytic chemistry of heteropoly compounds, *Advances in catalysis*, **1996**, 41, 113-252.
142. Venturello, C. and Ricci, M., Process for preparing carboxylic acids from olefins or vicinal dihydroxy compounds, European Patent 0122804, **1984**.
143. Sato, K., Aoki, M., and Noyori, R., A "green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide, *Science*, **1998**, 281(5383), 1646-1647.
144. Zaldman, B., Kisilev, A., Sasson, Y., and Garti, N., Double bond oxidation of unsaturated fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1988**, 65(4), 611-615.
145. Ademe, AAP BIP 2012 Bioressources, **2012**. Disponible sur : [www2.ademe.fr](http://www2.ademe.fr).
146. Source Huileries de France. Disponible sur : [www.cetiom.fr](http://www.cetiom.fr).
147. L'huile de tournesol : un partenaire de notre alimentation quotidienne, *Brochure Amsol & Proléa*, **2002**.
148. Commercialisation de l'huile Oléïs et Linoléïs, *Plaquette Arterris*, **2011**.
149. Al-Widyan, M.I. and Al-Shyoukh, A.O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology*, **2002**, 85(3), 253-256.
150. Höfle, G., Steglich, W., and Vorbrüggen, H., 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1978**, 17(8), 569-583.
151. Arzamendi, G., Campo, I., Arguiñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., and Gandía, L.M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 134(1-3), 123-130.
152. Sharma, Y.C. and Singh, B., Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India, *Fuel*, **2008**, 87(8-9), 1740-1742.
153. Richard, R., Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, Thèse de doctorat d'université, Toulouse : Université de Toulouse, **2011**, 262 pages.
154. Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., and Shrestha, S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2001**, 16(1), 53-58.
155. Dossin, T.F., Reyniers, M.-F., Berger, R.J., and Marin, G.B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 67(1-2), 136-148.

- 
156. Li, H. and Xi, W., Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I<sub>2</sub> catalyst, *Catalysis Letters*, **2006**, *107*, 25-30.
  157. De Rezende, S.M., De Castro Reis, M., Reid, M.G., Lúcio Silva Jr, P., Coutinho, F.M.B., Da Silva San Gil, R.A., and Lachter, E.R., Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene), *Applied Catalysis A: General*, **2008**, *349(1-2)*, 198-203.
  158. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., and Lopez, F.J., Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy and Fuels*, **2004**, *18(5)*, 1457-1462.
  159. Mouloungui, Z. and Mechling, E., Process for preparation of fatty acids by in situ hydrolysis of the lipids contained in seeds of a plant, FR. Patent 2,843,970, **2004**.
  160. Gunstone, F.D., *Fatty acid and lipid chemistry*, Edition Springer, **1996**.
  161. Parlement Européen - Conseil de l'Europe, La Directive 95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants, *Journal officiel de l'Union européenne*, **2008**.
  162. Laych, K., Dumarçay, S., Fredon, E., Gérardin, C., Lemor, A., and Gérardin, P., Microwave-assisted synthesis of polyglycerol from glycerol carbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, *120(4)*, 2354-2360.
  163. Jerome, F., Kharchafi, G., Adam, I., and Barrault, J., "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts, *Green Chemistry*, **2004**, *6(2)*, 72-74.
  164. Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., and Lindner, F., Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chemistry*, **2008**, *10(1)*, 13-30.
  165. Nouredдини, H. and Kanabur, M., Liquid-phase catalytic oxidation of unsaturated fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1999**, *76(3)*, 305-312.
  166. Pai, Z.P., Kochubey, D.I., Berdnikova, P.V., Kanazhevskiy, V.V., Prikhod'ko, I.Y., and Chesalov, Y.A., Structure and properties of tungsten peroxopolyoxo complexes - Promising catalysts for organics oxidation. I. Structure of peroxocomplexes studied during the stepwise synthesis of tetra(diperotungsten)phosphate-tetra-n-butyl ammonium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2010**, *332(1-2)*, 122-127.
  167. Salles, L., Aubry, C., Thouvenot, R., Robert, F., Doremieux-Morin, C., Chottard, G., Ledon, H., Jeannin, Y., and Bregeault, J.M., <sup>31</sup>P and <sup>183</sup>W NMR spectroscopic evidence for novel peroxo species in the H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].yH<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. Synthesis and X-ray structure of tetrabutylammonium (μ-Hydrogen phosphato)bis(μ-peroxo)bis(oxoperoxotungstate) (2-): a catalyst of olefin epoxidation in a biphasic medium, *Inorganic Chemistry*, **1994**, *33(5)*, 871-878.
  168. Mahha, Y., Salles, L., Piquemal, J.-Y., Briot, E., Atlamsani, A., and Brégeault, J.-M., Environmentally friendly epoxidation of olefins under phase-transfer catalysis conditions with hydrogen peroxide, *Journal of Catalysis*, **2007**, *249(2)*, 338-348.
  169. Arkema, Hydrogen peroxide brochure, **2012**.
-



- 
170. Kozhevnikov, I.V., Mulder, G.P., Steverink-de Zoete, M.C., and Oostwal, M.G., Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, *134(1-3)*, 223-228.
171. Anastas, P.T. and Warner, J.C., *Green chemistry: theory and practice*, New York, Oxford University Press, **1998**, 148 pages.
172. Trost, B.M., The atom economy - a search for synthetic efficiency, *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477.
173. Trost, B.M., Atom economy - a challenge for organic synthesis: homogeneous catalysis leads the way, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1995**, *34(3)*, 259-281.
174. Sheldon, R.A., Catalysis and pollution prevention, *Chemical Industry*, **1997**, 12-15.
175. Sheldon, R.A., The E Factor: fifteen years on, *Green Chemistry*, **2007**, *9(12)*, 1273-1283.
176. Sheldon, R.A., Consider the environmental quotient, *Chemtech*, **1994**, *24*, 38-47.
177. Godard, A., De Caro, P., Thiebaud-Roux, S., Vedrenne, E., and Mouloungui, Z., Procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras, Brevet déposé par l'INPT/INRA à l'INPI, 22 décembre 2011, **2011**.
178. Godard, A., De Caro, P., Thiebaud-Roux, S., Vedrenne, E., and Mouloungui, Z., New environmentally friendly oxidative scission of oleic acid into azelaic acid and pelargonic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2013**, *90(1)*, 133-140.
179. Eychenne, V., Synthèse des esters de néopentylpolyols, Thèse de doctorat d'université, Toulouse : Université de Toulouse, **1997**, 220 pages.
180. Casuscelli, S.G., Crivello, M.E., Perez, C.F., Ghione, G., Herrero, E.R., Pizzio, L.R., Vázquez, P.G., Cáceres, C.V., and Blanco, M.N., Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *274(1-2)*, 115-122.
181. Wang, G., Liu, G., Xu, M., Yang, Z., Liu, Z., Liu, Y., Chen, S., and Wang, L., Ti-MCM-41 supported phosphotungstic acid: An effective and environmentally benign catalyst for epoxidation of styrene, *Applied Surface Science*, **2008**, *255(5)*, 2632-2640.
182. Carriazo, D., Addamo, M., Marci, G., Martín, C., Palmisano, L., and Rives, V., Tungstophosphoric acid supported on polycrystalline TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution and propan-2-ol in vapour phase, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, *356(2)*, 172-179.
183. Pizzio, L., Vázquez, P., Cáceres, C., and Blanco, M., Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts, *Catalysis Letters*, **2001**, *77(4)*, 233-239.
184. Oliveira, C.F., Dezaneti, L.M., Garcia, F.A.C., de Macedo, J.L., Dias, J.A., Dias, S.C.L., and Alvim, K.S.P., Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, *372(2)*, 153-161.
-

- 
185. Sharma, P. and Patel, A., Tungstophosphoric acid supported onto hydrous zirconia: Physicochemical characterization and esterification of 1° and 2° alcohol, *Bulletin of Materials Science*, **2006**, 29(5), 439-447.
  186. Baba, T. and Ono, Y., Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts, *Applied Catalysis*, **1986**, 22(2), 321-324.
  187. Yazu, K., Furuya, T., and Miki, K., Immobilized tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2003**, 46(6), 379-382.
  188. Yow, C. and Liew, K., Hydrolysis of palm olein catalyzed by solid heteropolyacids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2002**, 79(4), 357-361.
  189. Neumann, R. and Miller, H., Alkene oxidation in water using hydrophobic silica particles derivatized with polyoxometalates as catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1995**(22), 2277-2278.
  190. Jiang, J., Zhang, Y., Yan, L., and Jiang, P., Epoxidation of soybean oil catalyzed by peroxy phosphotungstic acid supported on modified halloysite nanotubes, *Applied Surface Science*, **2012**, 258(17), 6637-6642.
  191. Poli, E., Clacens, J.-M., and Pouilloux, Y., Synthesis of peroxophosphotungstate immobilized onto polymeric support as heterogeneous catalyst for the epoxidation of unsaturated fatty esters, *Catalysis Today*, **2011**, 164(1), 429-435.
  192. Villa de P, A.L., Sels, B.F., De Vos, D.E., and Jacobs, P.A., A heterogeneous tungsten catalyst for epoxidation of terpenes and tungsten-catalyzed synthesis of acid-sensitive terpene epoxides, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64(19), 7267-7270.
  193. Villa de P, A.L., Taborda A, F., and Montes de Correa, C., Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 185(1-2), 269-277.
  194. Gelbard, G., Breton, F., Quenard, M., and Sherrington, D.C., Epoxidation of cyclohexene with polymethacrylate-based peroxotungstic catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 153(1-2), 7-18.
  195. Pislors, E., Extraction d'un acide organique à partir de co-produits issus de l'industrie de la canne à sucre, Thèse de doctorat d'université, Toulouse : Université de Toulouse, **2011**, 234 pages.
  196. Kammerer, J., Carle, R., and Kammerer, D.R., Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2011**, 59(1), 22-42.
  197. Simon, G.P., *Ion exchange training manual*, 1<sup>ère</sup> édition, New York, Van Nostrand Reinhold, **1992**, 226 pages.
  198. Dorfner, K., *Synthetic ion exchange resins*, dans *Ion exchangers*, Walter de Gruyter: New-York, **1991**, 1495 pages.
-

- 
199. Harland, C.E., *Ion exchange : theory and practices*, S. Edition, Royal Society of Chemistry, **1994**, 285 pages.
  200. Lu, W., Etude de l'échange d'ions modulés électriquement : Application d'un couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules, Thèse de doctorat d'université, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, **2010**, 239 pages.
  201. Trémillon, B., *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Paris, Gauthier-Villars, **1965**, 400 pages.
  202. Poli, E., Clacens, J.-M., Barrault, J.I., and Pouilloux, Y., Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst, *Catalysis Today*, **2009**, *140(1-2)*, 19-22.
  203. Sels, B., Villa, A., Hoegaerts, D., De Vos, D., and Jacobs, P., Application of heterogenized oxidation catalysts to reactions of terpenic and other olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Topics in Catalysis*, **2000**, *13(3)*, 223-229.
  204. Hoerr, C.W. and Harwood, H.J., The solubilities of oleic and linoic acids in common organic solvents, *The Journal of Physical Chemistry*, **1952**, *56(9)*, 1068-1073.
  205. Overs, M., Jacobi, S., Chi, L.F., Fix, M., Fuchs, H., Galla, H.J., and Schäfer, H.J., Assembly of new dioxygenated alkyl alkanooates at the air-water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, *198-200(0)*, 453-465.
  206. Julien-David, D., Geoffroy, P., Marchioni, E., Raul, F., Aoudé-Werner, D., and Miesch, M., Synthesis of highly pure oxyphytosterols and (oxy)phytosterol esters: Part II. (Oxy)-sitosterol esters derived from oleic acid and from 9,10-dihydroxystearic acid, *Steroids*, **2008**, *73(11)*, 1098-1109.
  207. Leonard, K., Kawashima, M., Okamura, H., and Kurawaki, J., One-pot sonochemical synthesis of dendron-stabilized gold nanoparticles as promising nano-hybrid with potential impact in biological application, *Materials Letters*, **2010**, *64(20)*, 2240-2243.
  208. Jaeger, D.A., Subotkowski, W., Wang, J., Kubicz-Loring, E., and Shinozaki, H., Synthesis and characterization of chain-substituted phosphocholines, *Langmuir*, **1997**, *13(6)*, 1844-1849.
  209. Wood, R., GLC and TLC analysis of isopropylidene derivatives of isomeric polyhydroxy acids derived from positional and geometrical isomers of unsaturated fatty acids, *Lipids*, **1967**, *2(3)*, 199-203.
  210. Jaeger, D.A., Russell, S.G.G., and Shinozaki, H., Double-chain surfactants with two quaternary ammonium head groups, *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, *59(24)*, 7544-7548.
  211. Rufino, A.R., Biaggio, F.C., Santos, J.C., and de Castro, H.F., Chemoenzymatic synthesis: a strategy to obtain xylitol monoesters, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2009**, *84(7)*, 957-960.
  212. Chandrasekhar, S., Srinivas, C., Suresh Kumar, M., and Muralidhar, B., Bromoacetone: a new protective group for 1,2-diols cleavable with zinc, *Synthetic Communications*, **2000**, *30(6)*, 1147-1152.
-

- 
213. McCloskey, J.A. and McClelland, M.J., Mass spectra of o-isopropylidene derivatives of unsaturated fatty esters, *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87(22), 5090-5093.
  214. Butte, W., Rapid method for the determination of fatty acid profiles from fats and oils using trimethylsulphonium hydroxide for transesterification, *Journal of Chromatography A*, **1983**, 261(0), 142-145.
  215. Tranchant, J., Chromatographie en phase gazeuse, *Techniques Ingénieur*, **1996**, Référence P1485.
  216. Jacobson, S.E., Tang, R., and Mares, F., Group 6 transition metal peroxo complexes stabilized by polydentate pyridinecarboxylate ligands, *Inorganic Chemistry*, **1978**, 17(11), 3055-3063.
  217. Salimon, J. and Salih, N., Oleic acid diesters: synthesis, characterization and low temperature properties, *European Journal of Scientific Research*, **2009**, 32(2), 216-222.
  218. Kharisov, R.Y., Botsman, O.V., Botsman, L.P., Ishmuratova, N.M., Ishmuratov, G.Y., and Tolstikov, G.A., Synthesis of 10-hydroxy- and 9-oxo-2*E*-decenoic acids from oleic acid, *Chemistry of Natural Compounds*, **2002**, 38(2), 145-148.
  219. Bhat, N.G., Caga-Anan, Z., and Leija, R., A novel synthesis of (*Z*)-2-(1-trimethylgermyl-1-alkenyl)-1,3,2-dioxaborinanes and their conversion into carboxylic acids, *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46(31), 5109-5111.
  220. Schmidt, A.-K.C. and Stark, C.B.W., TPAP-Catalyzed direct oxidation of primary alcohols to carboxylic acids through stabilized aldehyde hydrates, *Organic Letters*, **2011**, 13(16), 4164-4167.
  221. Das, S., Rani, E.R., and Mahanti, M.K., Kinetics and mechanism of the oxidative cleavage of ketones by quinolinium dichromate, *Kinetics and Catalysis*, **2007**, 48(3), 381-389.
  222. Rup, S., Oxydation catalytique de l'acide oléique sous ultrasons par le tétroxyde de ruthénium : valorisation de l'acide pélargonique pour la précipitation sélective de cations métalliques, Thèse de doctorat d'université, Metz : Université Paul Verlaine, **2009**, 191 pages.

## Publications et communications scientifiques

### Brevet déposé

GODARD A., THIEBAUD-ROUX S., DE CARO P., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« Procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras »

Brevet déposé par l'INPT/INRA à l'INPI, 22 décembre 2011.

### Article dans des revues internationales à comité de lecture

GODARD A., DE CARO P., THIEBAUD-ROUX S., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« New environmentally friendly oxidative scission of oleic acid »

*Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2013**, 90(1), 133-140.

GODARD A., THIEBAUD-ROUX S., DE CARO P., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« New one-pot syntheses of ketals and acetals from oleic acid »

*Industrial Crops and Products*, article en cours de soumission.

### Communications orales lors de congrès internationaux

GODARD A., DE CARO P., THIEBAUD-ROUX S., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« Study of a new environment friendly catalytic system for the oxidative scission of unsaturated fatty acids »

*103<sup>rd</sup> American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo (AOCS)*  
*Long Beach, California, United-States, 29 Avril – 2 Mai, 2012.*

### Communications par affiche dans des congrès internationaux/colloques

GODARD A., DE CARO P., THIEBAUD-ROUX S., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« New environment friendly oxidative scission of oleic acid into azelaic acid and pelargonic acid »

*7<sup>th</sup> International Conference on Renewable Resources & Biorefineries.*  
*Bruges, Belgium, 8-10 Juin, 2011.*

GODARD A., DE CARO P., THIEBAUD-ROUX S., VEDRENNE E., MOULOUNGUI Z.

« Etude d'un nouveau système catalytique pour la scission oxydative d'acides gras »

*Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (FGL) – Chimie pour un développement durable : Procédés, énergie, environnement.*  
*Strasbourg, France, 22-24 Novembre 2011.*